Über die Reaktion von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Siegfried Mächtle
aus Stuttgart

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0118

Über die Reaktion von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Siegfried Mächtle
aus Stuttgart

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Opitz

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Opitz am Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.
Herrn Professor Dr. G. Opitz danke ich sehr herzlich für die vielen wertvollen Anregungen und für die Unterstützung während der Durchführung der Arbeit.
Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, gilt mein Dank für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie für die Aufnahme von IR- und Massenspektren und die Ausführung von Analysen durch die entsprechenden Abteilungen.
Den Herren Dipl.-Chemiker K. Rieth und G. Stephan danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung	7
II	Aufgabe der eigenen Arbeit	11
III	Ergebnisse der eigenen Arbeit	12
	A. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) und Diazomethan	12
	1.) mit der äquivalenten Menge Schwefeldioxid	12
	2.) mit überschüssigem Schwefeldioxid	16
	B. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) mit SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin	17
	C. Umsetzung anderer β-verzweigter Enamine mit SO_2 + Diazomethan bzw. mit Mesylchlorid + Triäthylamin	19
	1.) zu Homologen des Sechsringdisulfons (X)	19
	2.) zum Sulfonaldehyd (XI)	20
	3.) zu Homologen des Sulfonaldehyds (XI)	22
	4.) in Gegenwart sekundärer Amine	23
	D. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) mit SO_2 und Diazoäthan bzw. 2-Diazopropan	23
	E. Konstitution des Sechsringdisulfons (X)	24
	1.) Chemische Eigenschaften	24
	2.) Spektroskopische Eigenschaften	25
	3.) Reaktionen der aktiven Methylengruppe	28
	F. Konstitution der Sulfonaldehyde (XI), (XIa) und Sulfonsäureamide (XII), (XIIa)	31
	1.) Spektroskopische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XI)	31
	2.) Spektroskopische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XIa) und der Sulfonsäureamide (XII) und (XIIa)	35
	3.) Chemische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XI)	37

G. Entstehungsmgölichkeiten des Sechsringdisulfons .
(X) und des Sulfonaldehyds (XI) . 38
1.) Einwirkung von SO_2 auf Enamine . 38
2.) Bildungsmechanismen des Sechsringdisulfons (X). 40
3.) Entstehungsmöglichkeit der Sulfonaldehyde (XI), (XIa) und der Sulfonsäureamide (XII), (XIIa). 42
H. Umsetzung von substituierten Diazoalkanen mit Schwefeldioxid und Enaminen . 45
1.) mit Isobutenylaminen . 45
2.) mit β-C-acylierbaren Enaminen . 49
3.) Zum Mechanismus der Cycloaddition . 62
4.) Reaktionen von Thietan-S,S-dioxiden mit Wasser und sek. Aminen. 65
J. Umsetzung von Phenylsulfen mit Phenyldiazomethan . 66
K. Vergebliche Umsetzungsversuche . 69
IV Zusammenfassung 70
V Beschreibung der Versuche 71
A. Darstellung der Ausgangsprodukte . 71
B. Umsetzung β-disubstituierter Enamine mit SO_2 und Diazomethan, Diazoäthan, 2-Diazopropan und Vinyldiazomethan . 74
C. Umsetzung β-disubstituierter Enamine mit SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin . 80
D. Umsetzungen von 5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid (X) . 82
E. Umsetzungen von Phenylsulfen . 85
F. Umsetzungen von Diphenylsulfen . 88
G. Umsetzungen von 9-Diazofluoren und SO_2. 97

H. Umsetzungen von phenylsubstituierten Thietan-S,S-dioxiden . 100

J. Umsetzungen von Phenylsulfen mit Phenyldiazomethan . 103

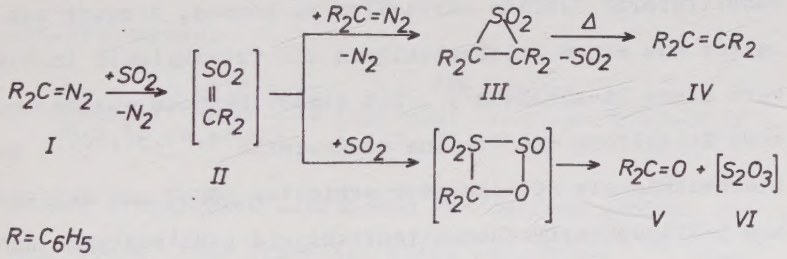
VI Literaturverzeichnis 105

I. Einleitung.

(1) Beim Einleiten von Schwefeldioxid in eine Lösung von Diphenyldiazomethan (I) erhielten STAUDINGER und PFENNINGER[125] im Jahre 1916 Tetraphenyläthylensulfon (III), welches beim Erhitzen unter SO_2-Abspaltung in Tetraphenyläthylen (IV) bzw. durch Umlagerung in Fünfringsulfone und weiter in phenylsubstituierte Anthracenderivate überging[61,125].

Zugabe von Diphenyldiazomethan zu überschüssigem SO_2 führte dagegen überwiegend zu Benzophenon (V).

STAUDINGER diskutierte dabei das Auftreten von Diphenylsulfen (II), welches sich dem direkten Nachweis entzieht durch sofortige Reaktion mit einer der Komponenten.



Analoge Verhältnisse fanden TOKURA et al.[81] beim Behandeln von 1,4-Bis-(α-diazobenzyl)-benzol in der obigen Weise. Das von STAUDINGER[125] vermutete Dischwefeltrioxid (VI) konnten sie UV-spektroskopisch nachweisen.

Azibenzil reagiert mit SO_2 zu einem Ketosulfen, das sich an gleichzeitig durch Wolffsche Umlagerung entstandenes Diphenyl-

keten cycloaddiert[82]. Wird die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit SO_2 im Beisein von Wasser, Alkoholen, Mercaptanen, Ammoniak, Alkyl- oder Dialkylaminen durchgeführt, so erhält man Diphenylmethansulfonsäure, bzw. deren Ester, Thioester und Amide[62,63,125]. Anilin, p-Toluidin und p-Anisidin liefern keine Amide[62].

Die Staudinger-Pfenninger-Reaktion wurde seitdem zur Synthese von symmetrisch substituierten Episulfonen bzw. Olefinen auf die verschiedensten Diazoalkane angewandt[25,46,47,52,84,131,1]. Den Grundkörper der Episulfone, das Äthylensulfon, stellten HESSE und Mitarbeiter[47,48] durch Überleiten von SO_2 über eine gekühlte Diazomethanlösung dar.

Um mittels der Staudinger-Pfenninger-Reaktion auch unsymmetrisch substituierte Olefine darstellen zu können, erzeugt man das Sulfen aus einem Sulfonylchlorid und Triäthylamin in Gegenwart eines Diazoalkans[90]. Mit dieser Methode wurden verschiedene Episulfone und Olefine dargestellt[34,87,90,107]. Mit Diazomethan als HCl-Acceptor erhielten ROSSI und MAIORANA[116] aus p-Nitrophenylmethansulfonylchlorid p-Nitrostyrol und 5-(p-Nitrophenyl-)-Δ^4-[1,3.4]thiadiazolin-1.1-dioxid.

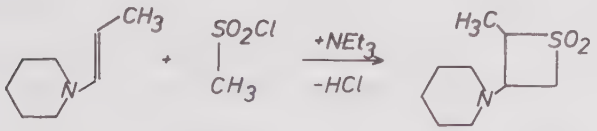
(2) Der eigentliche Ausgangspunkt der Sulfenchemie war die Umsetzung von Phenylmethansulfonylchlorid mit Triäthylamin durch WEDEKIND und SCHENK[147] im Jahre 1911. Sie erhielten Stilben neben Triäthylaminhydrochlorid und SO_2. Als Zwischenstufe nahmen sie Phenylsulfen an.

1923 bekamen WEDEKIND, SCHENK und STÜSSER[148] beim Behandeln von Campher-10-sulfonylchlorid mit Triäthylamin, neben Triäthylaminhydrochlorid und dem Triäthylammoniumsalz der Campher-10-sulfonsäure, das sogn. "Campher-chlorsulfoxid", ein Chlorsulfin. Mehrere Autoren befaßten sich seither mit den Reaktionen von tertiären Aminen und Sulfonylchloriden, welche Wasserstoffatome am α-Kohlenstoffatom tragen[24,35,36,37,43,54,55,59,128,149].

Isotopenversuche von KING und DURST[56,57] sowie TRUCE et al.[137,140] lieferten eine wesentliche Stütze für die Existenz von Sulfenen. Bei der Umsetzung von Sulfonylchloriden mit Triäthylamin in Deuteromethanol entstanden nur un- und monodeuterierte Sulfonsäureester; dies kann nur durch einen irreversiblen Eliminierungs-Additions-Schritt über Sulfene erklärt werden.

$$R\text{-}CH_2\text{-}SO_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+N(C_2H_5)_3} \left[RHC{=}SO_2\right] \xrightarrow{+CH_3OD} RCHD\text{-}SO_2OCH_3$$

Zu den wichtigsten Reaktionen der Sulfene gehören die Cycloadditionen. 1962 erhielten OPITZ und ADOLPH[3,86] aus 1-Piperidinopropen-(1) (VII) und Methansulfonylchlorid/Triäthylamin (VIII) 2-Methyl-3-piperidino-thietan-1,1-dioxid (IX).



VII VIII IX

In der Folgezeit beschrieben zahlreiche Autoren weitere 2+2-Cycloadditionen mit verschiedenen Sulfenen an Enamine[17, 22,31,32,35,72,92,94,95,97,102,104,105,106,108,114,119,126, 127,136,145,150], an Keten-O,O-acetale[17,132,133,134,135,138] an Enäther[98] und an Inamine[67,115,142]. Keten-O,N- und -N,N-acetale führen unter Alkohol- bzw. Aminabspaltung zu den ungesättigten Thieten-S,S-dioxiden[41,42,93,119,138]. Mit den Enaminen des Acetylacetons entstehen instabile Vierringsulfone, die durch Ringöffnung und Aldolcyclisierung in ungesättigte Sechsringsulfone übergehen[120]. Bei Cycloadditionspartnern mit einem H-Atom in β-Stellung treten außer Vierringbildung auch β-C-Acylierungsprodukte auf[41,42, 72,88,92,93,98,102,138,150]. Acylierbare Keten-O,O-acetale liefern diese Produkte nicht.

Cycloaddition von aus Diazomethan/SO_2 generiertem Sulfen an Enamine liefert nur wenig Thietan-S,S-dioxid neben andern Produkten[34,87].

Sulfene können auch als Dienophile reagieren, z.B. mit vinylogen Carbonsäureamiden zu Enolsultonen[89,99,130]. Dienamine liefern neben doppelten 2+2-Cycloaddukten in geringer Menge 4+2-Cycloaddukte[91,108,120].

Benzoylsulfen aus Benzoylmethansulfonylchlorid/Triäthylamin kann gleichzeitig als Dienophil und Heterodien auftreten[36, 37,102] unter Bildung eines dimeren Sulfens mit Sechsringstruktur. Mit Enaminen gibt Benzoylsulfen 2+2 Cycloadditionen, mit Enäthern 4+2 Cycloadditionen[102].

Das Vierring-Dimere des einfachen Sulfens wurde von OPITZ und MOHL[103] aus Methansulfonylchlorid/Trimethylamin in Tetrahydrofuran dargestellt.

Chloral liefert bei der Cycloaddition mit Sulfen ein β-Sulton[18]. Nitrone gehen 1,3-dipolare Cycloaddition ein[139], während Nitriloxide keine Cycloadditionsprodukte, sondern Sulfonsäureester von Hydroximsäurechloriden geben[58,111,141].

Ein freies Sulfen wurde noch nicht isoliert, doch konnten OPITZ et al.[22,97,100] beim Methylsulfon-sulfen durch Komplexbildung mit tert. Aminen einigermaßen stabile Aminaddukte erhalten.

$$\left[CH_3\text{-}SO_2\text{-}CH{=}SO_2\right] \quad + \quad N(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3SO_2\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}SO_2\text{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$$

Die Aminaddukte liefern mit Wasser Trialkylammoniumsalze der Methylsulfon-methansulfonsäure, mit Aminen deren Amide und mit Phenolen deren Phenylester[22,97]. Cycloadditionspartner geben Vierringe bzw. Acylierungsprodukte[22,97,98].

Dieselben Verbindungen erhält man aus Methylsulfon-methansulfonylchlorid mit Triäthylamin[154].

II. Aufgabe der eigenen Arbeit.

Es sollte die Struktur der bei der Reaktion von Diazomethan mit Schwefeldioxid in Gegenwart von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) entstehenden Verbindungen aufgeklärt werden, und untersucht werden, ob andere Diazoalkane in analoger Weise mit Schwefeldioxid und Enaminen reagieren.

III. Ergebnisse der eigenen Arbeit.

A. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) und Diazomethan.

1.) mit der äquivalenten Menge Schwefeldioxid.

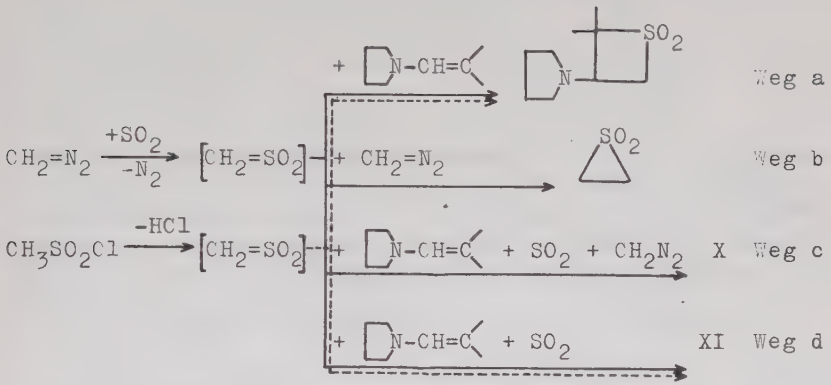
a) Als FISCHER[34] in Äther eine aquivalente Mischung aus 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) und SO_2 mit einem kleinen Überschuß an ätherischer Diazomethanlösung versetzte, erhielt er nach sauerbasischem Aufarbeiten neben 9,5% 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid eine Verbindung $C_{10}H_{17}NO_4S_2$ (X) vom Schmp. 215°, bei der formal ein Molekül Enamin mit zwei Molekülen Sulfen reagiert hatte.

Ließ er dagegen Schwefeldioxid auf eine ätherische 1:1-Mischung aus 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) und Diazomethan einwirken, entstanden 18% 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid und eine in Säuren unlösliche Verbindung $C_{14}H_{24}O_5S_2$ (XI) vom Schmp. 170°, welche ein DNPH+) vom Schmp. 184,5-185° lieferte. Verbindung (X) ließ sich nicht nachweisen.

Die von FISCHER vermutete Abhängigkeit von der Eintropfreihenfolge, bei der also der stete Überschuß an SO_2 zu Verbindung (X) und derjenige an Diazomethan zu (XI) führen sollte, erwies sich als unrichtig. Entscheidend für die Entstehung von (X) oder (XI) sind die Temperatur und vor allem das Konzentrationsverhältnis an vorgelegtem SO_2 und 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1).

+) = 2,4-Dinitrophenylhydrazon

b) Schema A zeigt die Reaktionsmöglichkeiten der vier Partner SO_2, 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1), Diazomethan und Sulfen:



Wege a, b und c.

Tropft man bei Temperaturen zwischen +5° und -50° in eine 1:1-Mischung aus 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1) und SO_2 eine ätherische Diazomethanlösung ein, so erhält man nach Entfernen des Äthers ein viskoses Öl, das sich in 2n-Salzsäure löst und beim Neutralisieren weiße Kristalle der Verbindung (X) gibt. Aus dem alkalisierten Filtrat läßt sich 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid isolieren. Die Hochvakuumdestillation des viskosen Öles liefert in wechselnden Mengen Äthylensulfon. Tiefere Reaktionstemperatur steigert die Ausbeute an (X), während die Bildungstendenz von Äthylensulfon und insbesondere des Vierringsulfons abnimmt. (Tab.1, a-e).

Tabelle 1: +)

	Vorgelegte Verbindungen: 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen + SO_2						1-Pyr.isobut. + $CH_2=N_2$			
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Reaktionstemperatur in °C	+5	-15	-20	-30	-50	-70	+10	-20	-50	-70
Ausbeute X in %	5	28	50	52	52	5	0	0	52	8
Ausbeute XI in %	0	0	0	0	0	8	2	3	0	9
% Thietan-S,S-dioxid	15	9,5	8,5	<1	<1	10	11	9	<1	11
Äthylensulfon	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+) Ausbeuten bezogen auf Diazomethan.

Enamine geben mit SO_2 braungefärbte charge-transfer-Komplexe mit mehr oder weniger fest gebundenem SO_2 (s.S.38). In obigen 1:1-Mischungen wird daher nur sehr wenig freies SO_2 vorhanden sein, welches mit dem eintropfenden Diazomethan zum Sulfen reagiert. Die Möglichkeit einer Reaktion des Diazomethans mit dem komplex gebundenen SO_2 zum Sulfen ist nicht auszuschließen. Dieses Sulfen kann mit einem freien Enaminmolekül zum Thietan-S,S-dioxid cycloaddieren, oder mit weiterem Diazomethan Äthylensulfon geben[47,48].

(X) entsteht nur mit Diazomethan. Versuche mit Mesylchlorid+)/ Triäthylamin in Gegenwart von SO_2 führten nie zu (X). Außerdem dürfte der Enamin-SO_2-Komplex für die Bildung von (X) auch eine wichtige Rolle spielen.

Verbindung (XI) wird nicht beobachtet, da zu ihrer Bildung überschüssiges SO_2 nötig ist (Weg d).

Mit sinkender Temperatur nimmt die Dissoziation des Enamin-SO_2-Komplexes ab, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Sulfen geringer wird, mit einem freien Enaminmolekül zum Thietan-S,S-dioxid zu reagieren.

Eintropfen von SO_2 bei -50° in eine 1:1-Mischung aus 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) und Diazomethan führt wie oben hauptsächlich zu (X), während wenig Äthylensulfon entsteht und 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid nur noch in Spuren nachweisbar ist.(Tab.1,i). Bei Reaktionstemperaturen von +10° bis -20° ändern sich , bei sonst gleicher Versuchsführung, die Ausbeuten der entstehenden Produkte völlig (Tab.1,g,h). Verbindung (XI) tritt jetzt in geringer Menge auf, doch kann ihre Bildung außer Betracht gelassen werden, da diese auf die erhöhte SO_2-Konzentration an der Eintropfstelle zurückzuführen ist. Hauptprodukt ist Äthylensulfon, verursacht durch den Diazomethanüberschuß auf den das SO_2 und damit das Sulfen trifft. Aber trotz gleich großer Enaminkonzentration entsteht nur wenig Vierringsulfon, da das Sulfen mit Diazomethan schneller reagiert als mit dem Enamin. Zusätzlich dürfte in diesem Temperaturbereich auch

---

+) = Methansulfonylchlorid.

die Reaktion von SO_2 mit Diazomethan schneller ablaufen, als die Bildung des Enamin-SO_2-Komplexes. Dieser Komplex dürfte aber notwendig sein für die Entstehung von (X), weshalb man dieses nicht mehr nachweisen kann (Tab.1,g,h).

Die Versuche zeigten, reagiert Diazomethan mit SO_2 unterhalb -45° nur noch sehr langsam. Das SO_2 kann jetzt auch mit dem Enamin zu dem Enamin-SO_2-Komplex und weiter mit Sulfen und Diazomethan zu (X) reagieren. Dadurch entsteht nur noch wenig Vierringsulfon neben etwas Äthylensulfon (Tab.1,i).

Schritt d.

Bei -70° ist das Ergebnis von der Zutropfreihenfolge unabhängig. Das Hauptprodukt ist 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidinothietan-1,1-dioxid neben weniger (X), (XI) und Äthylensulfon (Tab.1,f,j). Die Reaktion läuft bei dieser Temperatur wahrscheinlich nur sehr langsam ab, und kommt erst beim Erwärmen richtig in Gang. Damit wird die Zutropfreihenfolge unwichtig, da alle Reaktionspartner schon zusammen sind. Für die Bildung von (XI) macht sich nun die nötige, erhöhte SO_2-Konzentration bemerkbar (Weg d). Doch sind während des Erwärmens auch für die andern Produkte die richtigen Reaktionsbedingungen gegeben, sodaß zusätzlich die Wege a, b und c durchlaufen werden.

2.) mit überschüssigem Schwefeldioxid.

Wie oben schon erwähnt wurde, bringt eine Erhöhung der SO_2-Konzentration eine Steigerung der Ausbeute an (XI) (Tab.2). Die Ausbeute an (X) nimmt dagegen sehr rasch ab, und geht

schon beim Molverhältnis Enamin:SO_2 = 1:2 auf Null zurück. Das überschüssige SO_2 verhindert das Vorhandensein von freiem Diazomethan in der Lösung, welches für die Bildung von (X) aber notwendig ist. Es werden daher nur noch die Wege a und d verfolgt (Schema A).

Tabelle 2: +)

Vorgelegt + SO_2 Molverhältnisse	Eingetropft Diazomethan	°C	XI %	X %	Thietan-dioxid %	Äthylen sulfon
1 : 1	1	-20°	0	50	8,5	+
1 : 1,5	1	-20°	17	3	19	+
1 : 2	1	-20°	18	<1	19	+
1 : 5	1	-20°	14	0	17	+

+) Ausbeuten bezogen auf Diazomethan.

B. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) mit SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin.

Methansulfonylchlorid bildet im Beisein von Triäthylamin mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidinothietan-1,1-dioxid in einer Ausbeute von 80%[86,87,92]. Überraschenderweise führt ein Zusatz von SO_2 zu vorgelegtem 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) und Triäthylamin, in welches Mesylchlorid eingetropft wird, außer zum erwarteten Thietan-

dioxid, in relativ guter Ausbeute zu Verbindung (XI). Am Zustandekommen von (XI) ist offenbar Sulfen beteiligt; dagegen ist Diazomethan als Reaktionspartner nicht Voraussetzun

In Schema A werden jetzt nur noch die Wege a und d durchlaufe

Isobutenylpyrrolidin wurde nun bei verschiedenen Temperaturen mit Mesylchlorid, Triäthylamin und steigenden Mengen an SO_2 umgesetzt. Tabelle 3 gibt Auskunft über die Molverhältnisse der eingesetzten Komponenten, über Arbeitstemperaturen und Ausbeuten an Thietandioxid und Verbindung (XI).

Tabelle 3: +)

Vorgelegt + SO_2 + NEt_3 ++) Molverhältnisse	Eingetropft CH_3SO_2Cl	°C	XI %	Thietandioxid %
1 : 1 : 1,2	1	-20°	4,0	30,0
1 : 2 : 1,2	1	-20°	15,5	16,0
1 : 4 : 1,2	1	-20°	17,5	16,5
1 : 5 : 1,2	1	-20°	13,0	11,0
1 : 10 : 1,2	1	0°	2,7	4,0

+) Ausbeuten bezogen auf Methansulfonylchlorid

++) = Triäthylamin

Der steigende SO_2-Gehalt in der Mischung von Pyrrolidinoisobuten und Triäthylamin führt zu einer stetigen Abnahme

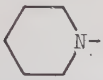
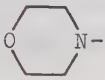
an Thietan-S,S-dioxid, einmal durch Blockierung des Enamins, zum andern durch Reaktion des entstandenen Sulfens zu (XI) und zu braunen, wasserlöslichen Produkten. Noch höhere SO_2-Konzentrationen verringern auch die Ausbeute an (XI) und fördern die Entstehung der braunen Produkte. Beim Molverhältnis 1:4 von Pyrrolidinoisobuten und SO_2 ist die Ausbeute an (XI) optimal (s.Tab.3).

C. Umsetzung anderer β-verzweigter Enamine mit SO_2 und Diazomethan, bzw. SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin.

1.) zu Homologen des Sechsringdisulfons (X).

Zur Darstellung von Homologen von (X) wurden Isobutenylamine mit verschiedenen Aminresten eingesetzt. Bei den bekannten Reaktionsbedingungen konnten jedoch keine homologen Produkte isoliert werden. Die entsprechenden Thietan-S,S-dioxide entstanden ebenfalls nur in geringen Ausbeuten (Tab.4). Dies dürfte eine Folge der schwächeren Basizität dieser Enamine sein. Hauptprodukt ist in diesen Fällen Äthylensulfon. 1-Methylanilino-2-methylpropen-(1) reagiert nicht.

Tabelle 4: +)

Vorgelegt $R_2N-\overset{}{\underset{}{\diagup}}\!\!\diagdown + SO_2$ Molverhältnisse		Eingetropft Diazomethan	°C	Thietan-dioxid %	Homologe von X %	Äthylen-sulfon
H_3C H_3C >N-	1	1	-30	3,5	0	+
	1	1	-30	3,0	0	+
	1	1	-30	<1	0	+
H_3C C_6H_5 >N-	1	1	-40	0	0	+

+) Ausbeute bezogen auf Diazomethan

Der negative Ausgang der Versuche, durch Variation des Aminrestes bei Isobutenylaminen zu Homologen von (X) zu gelangen, zeigte, daß deren Bildung wahrscheinlich die Bedingung Pyrrolidinenamin verlangte.

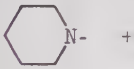
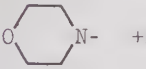
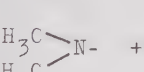
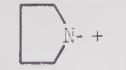
Aber auch die Verwendung von 1-Pyrrolidino-2-äthyl-buten-(1) und 1-Pyrrolidino-2-pentamethylen-äthylen führte nicht zu Homologen von (X).

2.) zum Sulfonaldehyd (XI).

Da Verbindung (XI) keinen Stickstoff im Molekül enthält, der Aminrest bei der Reaktion also eliminiert wird, sollte man erwarten, daß außer 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) auch

andere Isobutenylamine (XI) geben. Tatsächlich liefern die Isobutenylamine von Piperidin, Morpholin und Dimethylamin in unterschiedlichen Ausbeuten Verbindung (XI), sowohl mit Diazomethan/SO_2 als auch mit SO_2/Methansulfonylchlorid/Triäthylamin (Tab. 5). Außerdem entsteht bei 1-Dimethyl amino-2-methylpropen-(1) in größerer Menge eine stickstoffhaltige Verbindung (XII).

Tabelle 5: +)

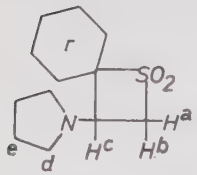
Vorgelegt + 4 SO_2	Eingetropft	°C	Thietan-dioxid %	XI %	XII %	Äthylen-sulfon
	$CH_2=N_2$	-20°	15,0	14,0		+
	$CH_2=N_2$	-20°	9,0	2,5	4,7	+
	CH_3SO_2Cl	-20°	16,5	16,2		
	"	-20°	7,5	<1		
	"	-20°	18,5	8,5	7,0	
	$CH_2=N_2$	-30°	12,0	6,0	12,5 (XIIa)	

+) Ausbeuten bezogen auf Diazomethan bzw. Methansulfonylchlorid.

3.) zu Homologen des Sulfonaldehyds (XI).

1-Pyrrolidino-2-äthyl-buten-(1) gab mit SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin nach Entfernen des Äthers, Ansäuern mit 2n-Salzsäure und Ätherextraktion ein dunkelbraunes Öl, dessen IR- und NMR-Spektren große Ähnlichkeit mit jenen von (XI) hatten. Ein reines, kristallisiertes Produkt ließ sich daraus nicht gewinnen.

1-Pyrrolidino-2-pentamethylen-äthylen liefert dagegen mit Diazomethan bei vierfachem SO_2-Überschuß in 13% Ausbeute einen zu (XI) homologen Sulfonaldehyd (XIa) vom Schmp. 149-150° und 13,5% 3-Pyrrolidino-2-pentamethylen-thietan-1,1-dioxid (XIII).



XIII

Die Struktur von (XIII) ergibt sich aus den NMR-Spektren in $CDCl_3$ und Benzol. Die τ-Werte der Protonen, sowie Kopplungskonstanten und Spektrentyp enthält Tab.6. Charakteristisch ist das ABX-Spektrum der Protonen a, b und c.

Tabelle 6: +)

Lösungsmittel	r	a	b	c	d	e
$CDCl_3$	8,2-8,5m	6,05 d	6,20 s	7,33 dd	7,57 m	8,20 m
Benzol	8,3-8,5m	6,48qa	6,65qa	7,72 dd	-	-
Spektrentyp		ABX-Spektrum AB-Teil		X-Teil		
Kopplungskonstanten:	J_{ab}= 16,2 Hz; J_{ac}=10,5 Hz, J_{bc}= 7,5 Hz.					

+) Tetramethylsilan als innerer Standard mit τ=10; s=Singulett, d=Dublett, qa=Qartett, m=Multiplett.

Struktur (XIII) wird bestätigt durch Analyse und massenspektrometrisches Molekulargewicht.

Das IR-Spektrum zeigt Sulfonbanden bei 1300 und 1115 cm^{-1}, sowie die für Thietan-S,S-dioxide charakteristische Aufspaltung der C-H-Schwingungen bei 2850 und 2750 cm^{-1}.

4.) in Gegenwart sekundärer Amine.

Bei der Umsetzung von Dimethylaminoisobuten mit SO_2 und Diazomethan bzw. SO_2/Mesylchlorid und Triäthylamin entsteht neben 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-thietan-1,1-dioxid und dem Sulfonaldehyd (XI) eine stickstoffhaltige Substanz (XII), welche im IR-Spektrum keine Carbonylschwingung, aber vier SO_2-Banden zeigt. Überprüfung der Rohprodukte aus den Ansätzen mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) ergab hier ebenfalls geringe Mengen einer homologen Substanz (XIIa), welche Pyrrolidin enthält. Ihre Entstehung ist auf den Gehalt der Enamine an sekundärem Amin zurückzuführen, denn ein Zusatz von Pyrrolidin zu Pyrrolidinoisobuten steigert die Ausbeute an (XIIa) beträchtlich. Das Mischungsverhältnis von (XI) und (XII) bzw. (XIIa) kann bequem NMR-spektroskopisch bestimmt werden (Tab.5).

D. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) mit SO_2 und Diazoäthan bzw. 2-Diazopropan.

Umsetzung von Diazoäthan mit SO_2 und 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) führte zu geringen Mengen 2,2,4-Trimethyl-3-pyrrolidinothietan-1,1-dioxid und über die Buten-(2)-episulfone zu SO_2 und den isomeren 2-Butenen[84]. Homologe des Sechsringdisulfons (X) und des Sulfonaldehyds (XI) wurden nicht gefunden.

2-Diazopropan lieferte nur ein dunkelbraunes Öl, aus dem keine definierten Produkte isoliert werden konnten.

E. Konstitution des Sechsringdisulfons (X).

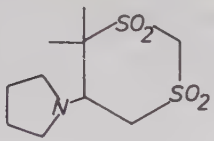
1.) Chemische Eigenschaften.

(X) löst sich wegen des Pyrrolidinrestes in verdünnten wässrigen Säuren und kann daraus durch Neutralisieren zurückgewonnen werden. Außerdem ist die Verbindung in verdünnten Laugen löslich, was auf acide H-Atome hindeutet. Nach mehrstündigem Erhitzen mit 4n-KOH läßt sich (X) beim Neutralisieren wiedergewinnen. Beim Kochen des Sechsringdisulfons (X) in alkoholischer KOH kristallisiert das Dikaliumsalz aus.

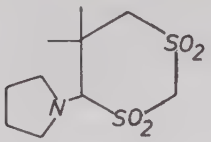
Die Analyse und das massenspektrometrische Molekulargewicht 281 ergeben als Summenformel $C_{10}H_{17}NO_4S_2$. Hieraus, sowie aus dem IR-Spektrum läßt sich schließen (Sulfonbanden), daß zwei Sulfongruppen im Molekül enthalten sind. (Sulfin- bzw. Sulfonsäureester können wegen der Beständigkeit gegen kochende Säuren und Laugen ausgeschlossen werden). Wegen der Löslichkeit in Laugen kann es sich daher nur um ein 1,3-Disulfon handeln.

Um zu entscheiden, ob eine aktive Methin- oder Methylengruppe vorliegt, wurde (X) mit D_2O behandelt. Das massenspektrometrisch bestimmte Molgewicht von deuteriertem 1,3-Disulfon (X) ist 283 und damit um zwei Masseneinheiten höher als jenes von nicht deuteriertem (X). Damit kommt nur eine Methylengruppe in Frage. (Weitere Reaktionen dieser Methylengruppe s.S. 28f.).

Als Struktur stehen somit Formeln (X) bzw. (Xa) zur Diskussion.



X



Xa

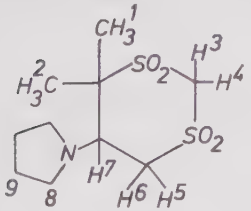
Alle weiteren möglichen Strukturen sind entweder keine 1,3-Disulfone, oder besitzen eine aktive Methingruppe. (Xa) dürfte als α-Aminosulfon ebenfalls ausscheiden, da solche Verbindungen nicht sehr stabil sind[9,21,44,75].

Leider kann aus den Massenspektren von (X) und (X)-d2 nicht auf die Atomverknüpfung geschlossen werden, da außer den verschiedenen Molekülionen in beiden Fällen dieselben Massenbruchstücke auftreten.

(X) wäre damit als 5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid zu bezeichnen.

2.) Spektroskopische Eigenschaften.

Das IR-Spektrum von (X) ist wenig charakteristisch. Außer den C-H-Schwingungen bei 2950, 2840 und 1460 cm^{-1}, erscheinen noch Sulfonbanden bei 1310 und 1100 cm^{-1}.



X

Wertvolle Informationen liefern die NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln. Tabelle 7 gibt die Lage der Protonenresonanzen in τ (ppm) wieder. (Tetramethylsilan als innerer Standard).

Tabelle 7:

Lösungsmittel	1	2	3	4	5,6,7	8	9
$CDCl_3$	8,43s	8,43s	5,28d	5,60qa	6,0-6,7m	7,25m	8,2m
Pyridin	8,40s	8,25s	4,22 s br		5,95m	7,35m	8,4m
CD_3CN	8,55s	8,50s	5,13d	5,46qa	6,40m	7,25m	8,3m
CD_3SOCD_3	8,62s	8,50s	4,70 s br		6,40s br	7,30m	8,3m
F_3CCOOH	8,10s	8,05s	4,80 s br		5,35 +6,3m	5,80m	7,7m
Aceton	8,52s	8,38s	5,0 d	5,33qa	6,30m	7,28m	8,3m
Nitrobenzol	8,35s	8,27s	4,90d	5,40qa	6,20m	7,23m	8,3m

s=Singulett, qa=Quartett, d=Duplett, m=Multiplett, br=breit

Die beiden Methylgruppen 1 und 2 sind Nachbarn eines asymmetrischen Zentrums und erweisen sich deshalb als nicht äquivalent. Ihre beiden Singuletts der relativen Intensität 3, haben in Pyridin einen Abstand von ca. 6 Hz bei $+34^{\circ}$. Durch Temperaturerhöhung müßten beide Methylgruppen ähnlicher werden; dies bestätigt die Messung in Pyridin bei $+95^{\circ}$, wo der Abstand nur noch 3,5 Hz beträgt.

Eine Besonderheit zeigen die geminalen Protonen 3 und 4 der Bis-sulfonylmethylgruppe. Die Lage dieser Protonen ist in den verwendeten Lösungsmitteln normal, ebenfalls in Pyridin die

Verschiebung um ca. 1τ nach tieferem Feld (starke Wechselwirkung der aciden CH_2-Protonen mit der Base).

Während 3 und 4 in DMSO-d6 als verbreitertes Singulett erscheinen, zeigt schon das Spektrum in Pyridin eine schwache Aufspaltung von ca. 1 Hz. Die für ein AB-Spektrum typischen schwächeren Begleiter ($J_{3,4}$= 14,9 Hz), kann man wegen des sehr kleinen δ/J-Verhältnisses nicht beobachten. Das berechnete Intensitätsverhältnis beträgt 31:1. In den andern Lösungsmitteln tritt die bekannte Form des AB-Spektrums deutlich auf. $J_{3,4}$ ist 14,9 Hz und das beobachtete Intensitätsverhältnis von 4,3:1 stimmt gut mit dem berechneten überein.

Außer der Geminalkopplung tritt aber bei Proton 4 eine weitere Aufspaltung von 3,3 Hz auf, die nur durch long-range-kopplung erklärt werden kann, da diese CH_2-Gruppe keine unmittelbar benachbarten Protonen besitzt. Die nächsten benachbarten Protonen sind die zwei H-Atome 5 und 6 (Abb.1). Wegen der planaren zick-zack Anordnung der 4σ-Bindungen zwischen H^4 und H^5 kann hier long-range-Kopplung mit $J_{4,5}$= 3,3 Hz über 4 Bindungen hinweg eintreten. Der Sechsring muß dazu in der Sesselform vorliegen, und H^4 und H^5 müssen diäquatorial stehen. Ähnliche Systeme mit dieser spezifischen Orientierung beschreiben

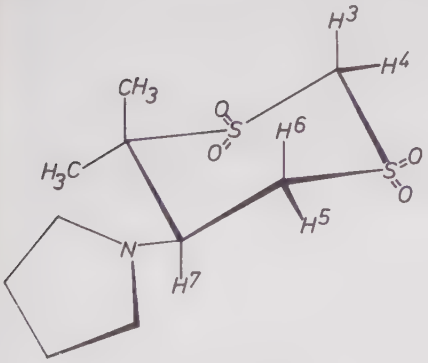


Abb. 1

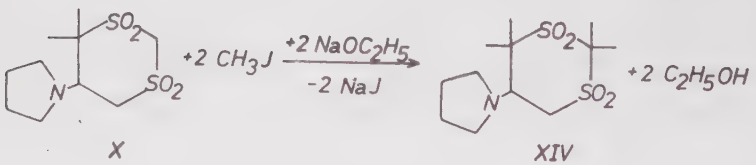
zahlreiche Autoren, wobei Kopplungskonstanten von 1 bis 7,5 Hz angegeben werden[1,4,10,39,73,74,151].

Die H-Atome 5,6 und 7 bilden ein kompliziertes Multiplett, das durch die long-range-Kopplung des äquatorialen Protons 5 mit Proton 4 noch unübersichtlicher wird.

3.) Reaktionen der aktiven Methylengruppe des Sechsringdisulfons (X).

(X) muß als 1,3-Disulfon für diese Gruppierung charakteristische Reaktionen geben. Der Deuterium-Austausch wurde bereits erwähnt.

a) Bei der Methylierung der aktivierten CH_2-Gruppe durch Methyljodid in Äthanol und Natriumäthylat als Base[129], sollten zwei Methylgruppen in das Molekül eintreten. Dies wird bestätigt durch die Analyse des entstandenen Produktes (XIV) und seine erwartungsgemäße Unlöslichkeit in 2n-NaOH. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das aus (X) und KOH in Äthanol erhaltene Dikaliumsalz mit Methyljodid in Aceton umsetzt.



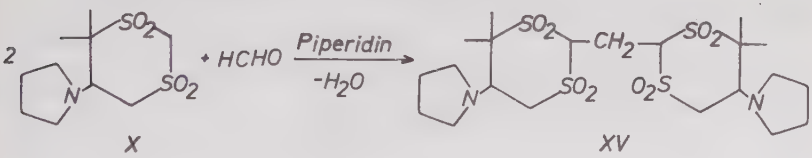
X XIV

Die IR-Spektren von (XIV) und (X) unterscheiden sich nur wenig; dagegen tritt im NMR-Spektrum (in Pyridin) für die

zwei eingetretenen Methylgruppen ein neues Signal bei τ = 8,1 ppm auf. Die beiden Singuletts bei τ = 8,4 und τ = 8,25 entsprechen den zwei dem asymmetrischen Zentrum benachbarten Methylgruppen, das Multiplett bei τ = 6,0 dem System (>N-$\overset{|}{C}$H-CH_2-SO_2-), und bei τ = 7,4 und τ = 8,45 erscheinen die α- und β-CH_2-Gruppen des Pyrrolidinrestes.

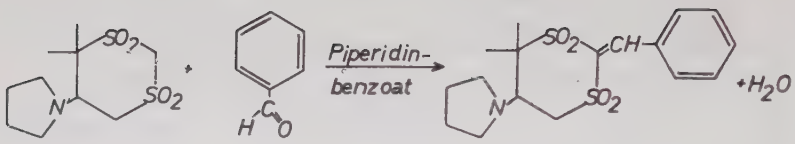
Daß auch monomethyliertes (X) entstanden ist, zeigt das NMR-Spektrum des Rohproduktes von (XIV), welches ein Quartett bei τ = 4,45 und ein Duplett bei τ = 8,1 mit J = 7 Hz besitzt.

b) Methylendisulfone lassen sich mit Formaldehyd und den bei der Knoevenagelschen Kondensation benützten Basen wie Piperidin oder Diäthylamin zu Tetrasulfonen kondensieren[64].



(X) gibt dabei das Tetrasulfon (XV), das man auch nach STUTZ und SHRINER[129] mit CH_2J_2 bzw. CH_2Br_2 erhält. Das IR-Spektrum zeigt Sulfonbanden bei 1325 und 1100 cm^{-1} und ist wenig charakteristisch.

c) 1,3-Dicarbonylverbindungen und 1,3-Disulfone zeigen gewisse Ähnlichkeiten in ihren Reaktionsweisen. Bei der Umsetzung von (X) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidinbenzoat entstand nur wenig Benzylidenverbindung (XVI) vom Schmp. 170-171°.



X XVI

Im IR-Spektrum erscheinen Sulfonbanden bei 1305 und 1110 cm^{-1}, eine C=C-Valenzbande bei 1605 cm^{-1}, Phenylabsorption bei 1580, 1500 und 688 cm^{-1}, sowie für das System $R_1R_2C=CHR_3$ eine Bande bei 836 cm^{-1}.

Das NMR-Spektrum bestätigt die oben angegebene Struktur für (XVI). Bei τ = 8,6 und 8,45 kommen die Signale der Methylgruppen, bei τ = 6,35 das Multiplett der Gruppierung ($\rangle$N-CH-CH_2-SO_2-), bei τ = 2,5 das Multiplett der Phenylprotonen, sowie bei ganz tiefem Feld (τ = 1,75) das olefinische Proton. Die Pyrrolidinprotonen erscheinen bei τ = 7,3 für α-CH_2 und τ = 8,3 für β-CH_2.

Die bei 1,3-Disulfonen sonst gute Ergebnisse liefernde Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat in DMSO/tert.Butanol[118], brachte bei (X) kein Resultat.

d) 1,3-Disulfone geben mit Brom leicht geminale Dibrom-methylendisulfone[12]. Bei (X) versagte diese Reaktion und führte zu einem in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen Produkt. Das IR-Spektrum zeigt Sulfonbanden bei 1320 und 1130 cm^{-1}, sowie überraschend eine C=C-Valenzbande bei 1640 cm^{-1}. Die Analyse ergibt die Summenformel $C_{10}H_{17}Br_2NO_2S$. Bei der Reaktion muß also SO_2 aus dem Sechsringdisulfon eliminiert worden sein. Die Konstitution des Produkts ist ungeklärt.

F. Konstitution der Sulfonaldehyde (XI), (XIa) und Sulfonsäureamide (XII), (XIIa).

1.) Spektroskopische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XI).

Die IR-Daten von (XI) enthält Tabelle 8. Sie lassen nur Rückschlüsse auf Strukturelemente von (XI) zu; Schlüsse auf die Gesamtstruktur können daraus nicht gezogen werden.

Tabelle 8: +)

Verbindung	XI	XIa	XII	XIIa
>C-H	2900 s 1460 s	2850 s 1450 s	2940 s 1470 s	2870 s 1460 s
=C-H	3010 m	3010 w	3030 m	3005 w
OC-H	2700 w	2700 w		
>C=O	1730 s	1730 s		
>C=C<	1620 s	1640 s	1630 s	1610 s
$>C(CH_3)_2$	1370 m 1390 m		1380 m 1400 m	1360 m 1380 m
Gerüst	858 m 830 s 800 m	856 m 827 s 790 m	859 m 841 s 810 m	854 m 835 s 805 m
$-SO_2-$	1240 s 1120 s	1305 s 1140 s	1300 s 1115 s	1290 s 1100 s
R_2N-SO_2-			1340 s 1145 s	1335 s 1140 s

+) alle Werte in cm^{-1}. s=stark; m=mittel, w=schwach.

Abbildung 2 zeigt das NMR-Spektrum von (XI) in $CDCl_3$ gegen Tetramethylsilan als inneren Standard mit $\tau = 10$.

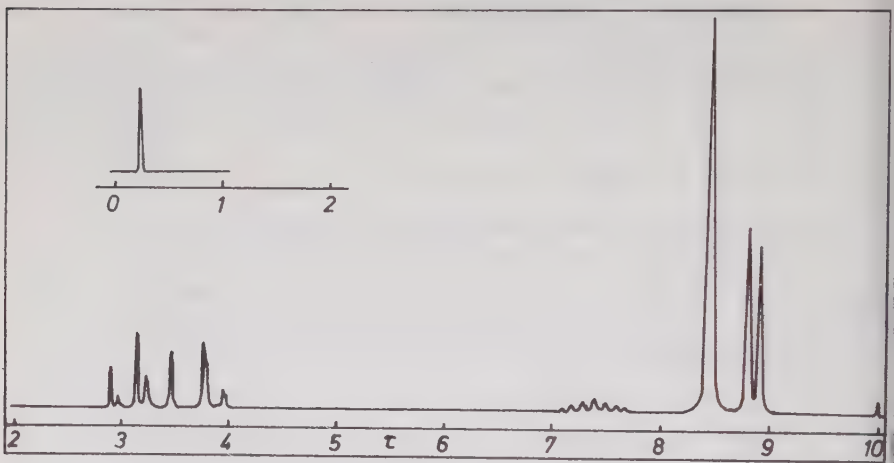


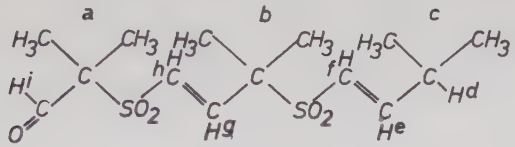
Abb. 2

Da (XI) als Carbonylverbindung charakterisiert ist (IR-Spektrum, DNPH), kann das Signal bei $\tau = 0{,}31$ nur ein Aldehydproton repräsentieren. Damit liefert die Integration des Spektrums ein Protonenverhältnis der einzelnen Bandengruppen von 1:4:1:12:6 (Richtung zunehmende Feldstärke, Abb.2). Dieses Ergebnis von 24 Protonen steht in Einklang mit der analytischen Summenformel $C_{14}H_{24}O_5S_2$.

Um zu sehen, welche Signale des obigen Spektrums durch Kopplungen verbunden sind, und um eventuelle Überlagerungen von Signalen zu erkennen, wurden Spektren des Sulfonaldehyds (XI) in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (Tab.9).

Die hieraus abgeleitete und unten angegebene Strukturformel von (XI) steht in bester Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum.

Die Bezeichnung der Protonen gilt für Tabelle 9 und die nachfolgende Interpretation des Spektrums.



XI

Die Lage des Protons i ist für Aldehyde charakteristisch. Die Protonen der Methylgruppen a und b haben sehr ähnliche chemische Verschiebungen und erscheinen normalerweise als Singulett. Nur in Aceton sind sie getrennt. Lage und Aufspaltung der Signale der Protonen c und d sind typisch für eine an eine olefinische Doppelbindung gebundene Isopropylgruppe. Das durch die Protonen c verursachte Septett des Protons d mit J_{cd}= 6,7 Hz wird durch Kopplung mit e (J_{ed}= 6,2 Hz) und Allylkopplung mit f (J_{fd}= 1,2 Hz) zu einem komplizierten System aufgespalten und erscheint deshalb etwas verwaschen. Das im Olefinbereich liegende Multiplett entsteht durch die Überlagerung eines AB-Spektrums (Protonen g-h) und des AB-Teils eines ABX-Spektrums (Protonen e-f-d). Aus der vicinalen Kopplungskonstanten von ca. 15 Hz darf für beide Doppelbindungen trans-Konfiguration angenommen werden. Die nachstehende Abbildung 3 zeigt das Spektrum der olefinischen Protonen in $CDCl_3$ (3a) und Aceton (3b).

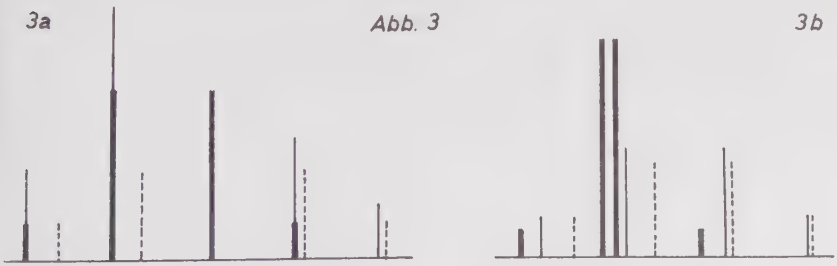


Abb. 3

Man erkennt daraus leicht die zusammengehörigen Linien, und wie daraus durch Überlagerung das Spektrum resultiert.

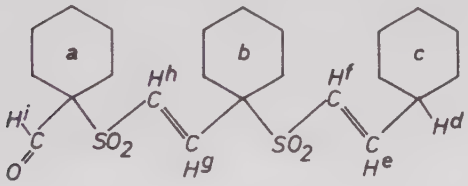
Tabelle 9: +)

Lösungsmittel	a	b	c	d	g	h	e	f	i
$CDCl_3$	8,43	8,43	8,85	7,40	3,52	3,05	3,79+3,80	3,05+3,15	0,31
Aceton	8,43	8,48	8,87	7,35	3,65	3,45	4,0 +4,01	3,54+3,62	0,30
CD_3CN	8,52	8,52	8,92	7,44	3,43	3,14	3,71+3,72	3,14+3,25	0,36
Multiplizität	s	s	d	sep	d	d	dd	dd	s
Spektrentyp				ABX X-Teil	AB-Typ		ABX-Typ AB-Teil		
Kopplungs-konstanten			J_{cd}=6,7		J_{gh}=15,2		J_{ef}=15,0 J_{fd}=1,2	J_{ed}=6,2	

+) Kopplungskonstanten in Hz, sep = Septett

2.) Spektroskopische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XIa) und der Sulfonsäureamide (XII), (XIIa).

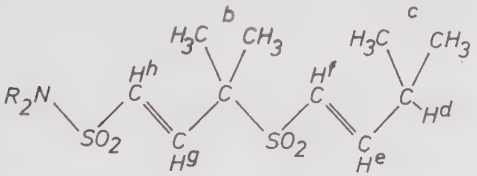
Für Verbindung (XIa) (s.S.22) aus 1-Pyrrolidino-2-pentamethylenäthylen, SO_2 und Diazomethan, ergibt sich aus dem NMR-Spektrum folgende Strukturformel (Tabelle 10).

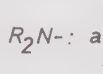


XIa

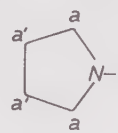
Dies wird weiter bestätigt durch Vergleich der sehr ähnlichen IR-Spektren von (XI) und (XIa) (Tabelle 8).

Für die Verbindungen (XII) und (XIIa) lassen sich nachstehende, mit dem NMR-(Tab.10) und IR-Spektrum (Tab.8) übereinstimmende Strukturformeln aufstellen. Aus den IR-Daten von (XII) und (XIIa) ersieht man deutlich das Auftreten von 4 Sulfonbanden durch die zusätzliche Sulfonamidgruppierung.





XII



XIIa

Tabelle IX: +)

Verbindung	a	a'	b	c	d	e	f	g	h	i
XIa	7,6-8,9 m		7,6-8,9 m	7,6-8,9 m	7,42 m	3,85 u. 3,86 dd	3,14 u. 3,23 dd	3,58 d	3,40 d	0,33 s
						J_{ef}=15,4 Hz J_{ed}= 6,4 Hz J_{fd}= 1,1 Hz		J_{gh}=15,5Hz		
XII	7,16 s		8,45 s	8,87 d	7,35 sep	3,80 u. 3,81 dd	3,05 u. 3,16 dd	3,64 d	3,24 d	
				J_{cd}=6,7 Hz		J_{ef}=15,2 Hz J_{ed}= 6,3 Hz J_{fd}= 1,1 Hz		J_{gh}=15,5 Hz		
XIIa	6,70 m	8,70 m	8,46 s	8,86 d	7,40 sep	3,77 u. 3,78 dd	3,05 u. 3,15 dd	3,56 d	3,16 d	
				J_{cd}=6,7 Hz		J_{ef}=15,5 Hz J_{ed}= 6,2 Hz J_{fd}= 1,1 Hz		J_{gh}=15,5Hz		

+) in $CHCl_3$ mit τ= 10 für Tetramethylsilan

Für die NMR-Spektren von (XIa), (XII) und (XIIa) gilt das für den Sulfonaldehyd (XI) gesagte (s.S.32f). Alle drei Moleküle besitzen trans-Doppelbindungen ($J_{vic} \approx 15$ Hz). Die Lage der Protonen a bei (XII) und (XIIa) stimmt mit der Sulfonamidstruktur gut überein.

3.) Chemische Eigenschaften des Sulfonaldehyds (XI).

Die Hydrierung der Doppelbindungen im Sulfonaldehyd (XI) war nicht möglich; (XI) konnte unverändert zurückgewonnen werden. Ebenso konnte kein Brom addiert werden; α,β-ungesättigte Sulfone lassen sich aber unter normalen Bedingungen nur schwer bromieren.

Vinylsulfone reagieren mit Alkalihydroxid zu β-Hydroxysulfonen, welche unter Retroaldolreaktion in einen Aldehyd und ein Methylsulfon übergehen[8,118]. Der Aldehyd wird anschließend entformyliert. (XI) sollte auf diese Weise Methyl-isopropylsulfon liefern. Aus den erhaltenen, in Wasser schwer löslichen Kristallen, deren IR-Spektrum Sulfonbanden bei 1290 und 1110 cm^{-1} zeigte, ließ sich weder durch Umkristallisieren, noch durch Sublimation Methyl-isopropyl-sulfon isolieren. Das NMR-Spektrum ist sehr kompliziert; es dürfte sich daher um keine einheitliche Verbindung handeln, wieauch der weite Schmelzbereich von 141-156° zeigt.

(XI) und (XIa) geben die für Carbonylverbindungen typischen Reaktionen mit Semicarbazid, p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

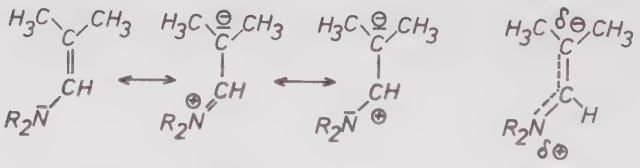
Während (XIa), (XII) und (XIIa) unverändert haltbar sind, tritt bei (XI) nach einigen Wochen unter Braunfärbung Zersetzung ein zu stechend riechenden Produkten.

G. Entstehungsmöglichkeiten des Sechsringdisulfons (X) und des Sulfonaldehyds (XI).

1.) Einwirkung von Schwefeldioxid auf Enamine.

Enamine reagieren mit SO_2 unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Braunfärbung. Vergleicht man die IR-Spektren dieser braunen Produkte mit denen der freien Enamine, so fällt vor allem die Verbreiterung und Schwächung der C=C-Valenzbande, das Verschwinden anderer Doppelbindungsbanden, sowie das Auftreten von drei neuen Banden bei 1260, 1100 und 1030 cm^{-1} im Schwefeldioxidbereich auf. Reines Schwefeldioxid absorbiert bei 1361 und 1151 cm^{-1}.

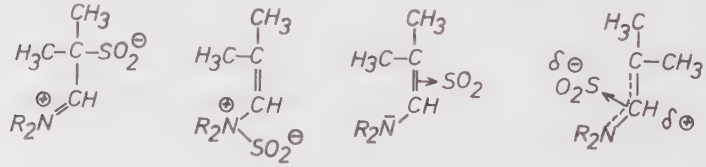
Die Reaktion von SO_2 mit Enaminen läßt sich aus deren mesomeren Grenzstruktur verstehen((XVII), (XVIII) und (XIX)):



XVII XVIII XIX XX

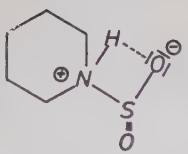
(XX) dürfte die Verhältnisse am besten wiedergeben.

Für das SO_2 gibt es nun verschiedene Reaktionsmöglichkeiten. Angriff des SO_2 am β -C-Atom würde zu einem Immoniumsulfinat (XXI) führen, doch sollte dieses ungefärbt sein und im IR-Spektrum eine starke (=N-Valenzbande besitzen.



XXI XXII XXIII XXIV

Amine reagieren leicht mit SO_2. PURRINGTON und WILDER[110] erhielten aus Piperidin und SO_2 ein 1:1-Produkt, dem sie Struktur (XXV) zuschreiben. Aus Trimethylamin und SO_2 entsteht ein weißes, stabiles 1:1-Addukt vom Schmp. 77° mit einer N-S-Bindung[23,26,77], während das Triäthylamin-SO_2-Addukt eine orangerote, viskose Flüssigkeit darstellt[11]. Die Orangefärbung beim Lösen von N-Vinylcarbazol in flüssigem SO_2 wird von SOLOMON, COBIANU und KUCINSCHI[122] als Komplexbildung gedeutet.



XXV

Die Reaktion des Enaminstickstoffs mit dem SO_2 würde (XXII) geben, welches ebenfalls farblos sein sollte, wenn es sich um eine echte N-S-Bindung handelt. Außerdem müßte im IR-Spektrum von (XXII) eine C=C-Valenzbande auftreten.

Daß der Eingriff des SO_2 in die Enaminmolekel nicht so weitgehend ist, wie es nach den IR-Spektren scheint, zeigen die NMR-Spektren. Tabelle 11 gibt die NMR-Daten einiger Isobutenylamine und deren 1:1-Mischungen mit SO_2 wieder.

Tabelle 11: +)

	rein	+SO_2	rein	+SO_2	rein	+SO_2
$-CH_3$	8,35	8,30	8,35	8,25	8,35	8,30
=CH-N	4,40	4,50	4,65	4,65	4,70	4,60
β-CH_2, O-CH_2 $\beta+\gamma$-CH_2	8,25	8,20	8,50	8,40	6,30	6,25
$-CH_2-N-CH_2-$	7,10	6,90	7,45	7,25	7,45	7,20

+) in $CDCl_3$ gegen Tetramethylsilan mit τ = 10

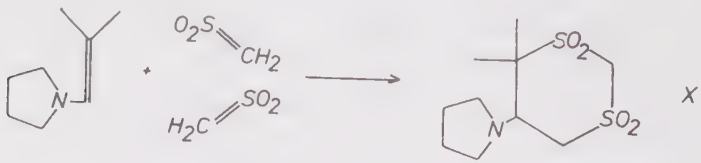
Die Verschiebung der Methyl-, Methin- und β bzw. γ-Methylenresonanzen um ca. 0,05 bis 0,1 ppm dürfte weitgehend auf Konzentrationsänderungen beim Versetzen mit SO_2 beruhen. Bei den zum Stickstoff α-ständigen Methylengruppen muß aber zusätzlich ein gewisser Immoniumcharakter des Stickstoffs wirksam werden, um die Verschiebung nach tieferem Feld um 0,2 bis 0,25 ppm zu erklären. Bei den braunen Produkten wird es sich daher um charge-transfer-Komplexe handeln, wie sie (XXIII) bzw. (XXIV) darstellen. Das Enaminmolekül wird dabei partiell positiv geladen, während das SO_2 die negative Partialladung trägt.

Dieser Komplex könnte außer der starken Wechselwirkung der π-Elektronen mit dem Licht, auch die Frequenzänderungen der Enamin- und SO_2-Moleküle im IR-Spektrum erklären.

Daß das SO_2 nicht fest gebunden ist, zeigt sich beim Versetzen einer ätherischen 1:1-Mischung von Enamin und SO_2 mit Trimethylamin, wobei $N(CH_3)_3 \cdot SO_2$ als weißer Niederschlag ausfällt und die braune Farbe der Lösung verschwindet.

2.) Bildungsmechanismen des Sechsringdisulfons (X)

Die gleichzeitige Einwirkung zweier Sulfene auf 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) ist sehr unwahrscheinlich. Außerdem sollte (X) dann auch aus Methansulfonylchlorid und Triäthylamin zugänglich sein.



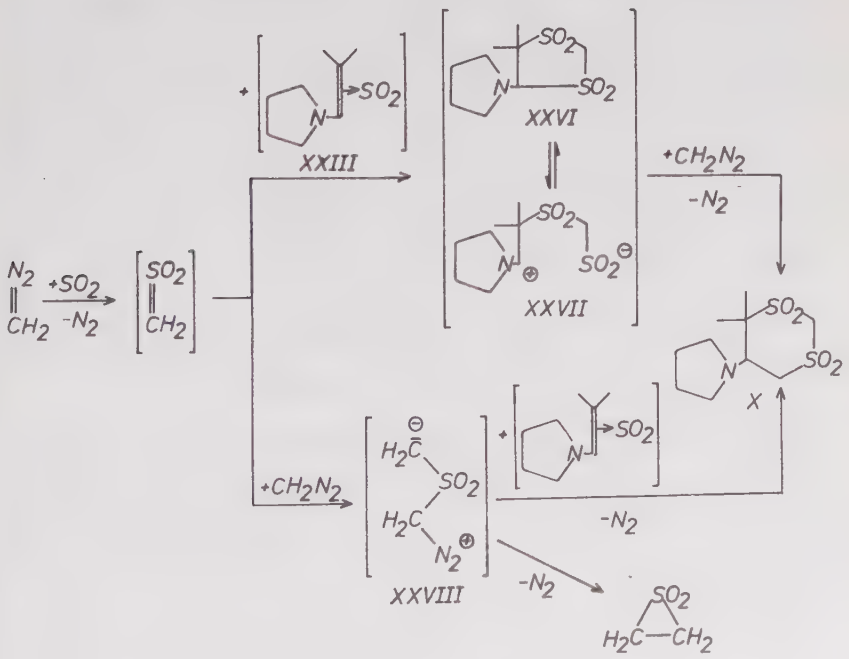
X

Dies zeigt zugleich, daß Diazomethan zugegen sein muß, damit es zur Bildung von (X) kommt.

Man kann sich nun vorstellen, daß das aus Diazomethan und SO_2 entstandene Sulfen mit dem Komplex aus 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) und SO_2 (XXIII) bzw. (XXIV) zu dem α-Aminosulfon (XXVI) bzw. dem Zwitterion (XXVII) reagiert. (Schema B1).

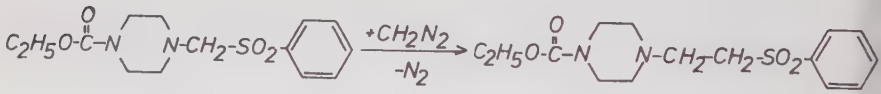
Die Stabilität solcher α-Aminosulfone hängt stark von der Basizität des Aminrestes ab[44]. Dies könnte der Grund dafür sein, daß das Sechsringdisulfon (X) nur aus 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) entsteht, und Homologe von (X) mit anderen Aminresten sich nicht bilden.

Schema B1.



(XXVI) bzw. (XXVII) reagieren dann wahrscheinlich mit Diazomethan unter Stickstoffabspaltung und Ringerweiterung zu (X).

Zur Prüfung dieser Annahme wurde 1-Carbäthoxy-4-(benzolsulfonmethyl)-piperazin (XXIX) mit Diazomethan in Äther versetzt, wobei sofort Stickstoff freigesetzt wurde. Nach Entfernen des Äthers blieb ein nicht kristallisierendes Öl zurück, welches im IR-Spektrum Sulfonbanden zeigte, dessen NMR-Spektrum die Bildung des β-Aminosulfons (XXX) aber nicht eindeutig bewies.



XXIX XXX

Möglich wäre auch noch folgender Reaktionsweg (Schema B1). Diazomethan reagiert mit Sulfen zu dem Zwitterion (XXVIII), welches nach HESSE et al.[47] unter Stickstoffabspaltung Äthylensulfon gibt. Zwitterion (XXVIII) könnte nun mit dem Enamin-SO_2-Komplex (XXIII) unter Stickstoffabspaltung zu (X) reagieren. Doch erklärt diese Reaktion nicht die empfindliche Abhängigkeit vom eingesetzten Enamin.

b.) Entstehungsmöglichkeit der Sulfonaldehyde (XI), (XIa) und der Sulfonsäureamide (XII), (XIIa).

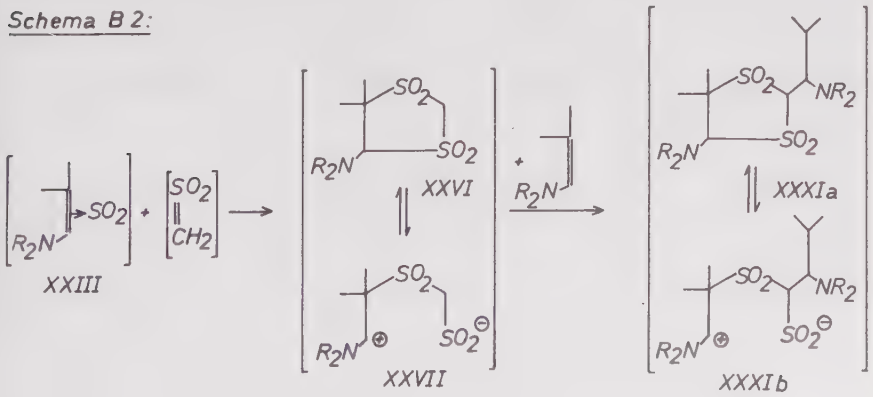
Das schon bei der Entstehung des Sechsringdisulfons (X) diskutierte α-Aminosulfon (XXVI) bzw. dessen Zwitterion (XXVII) könnte sich mit seiner aktiven Methylengruppe an ein Enaminmolekül addieren zum Addukt (XXXIa) bzw. dem Zwitterion (XXXIb) (Schema B2). Bei der Darstellung des Sulfonaldehyds

aus Diazomethan/SO_2 wird durch die hohe SO_2-Konzentration das Diazomethan sofort in Sulfen übergeführt bevor es mit (XXVI) bzw. (XXVII) zum Sechsringdisulfon reagiert. Deshalb wird hier der obige Weg eingeschlagen. Bei Verwendung von Mesylchlorid/Triäthylamin ist dann natürlich nur der obige Weg möglich.

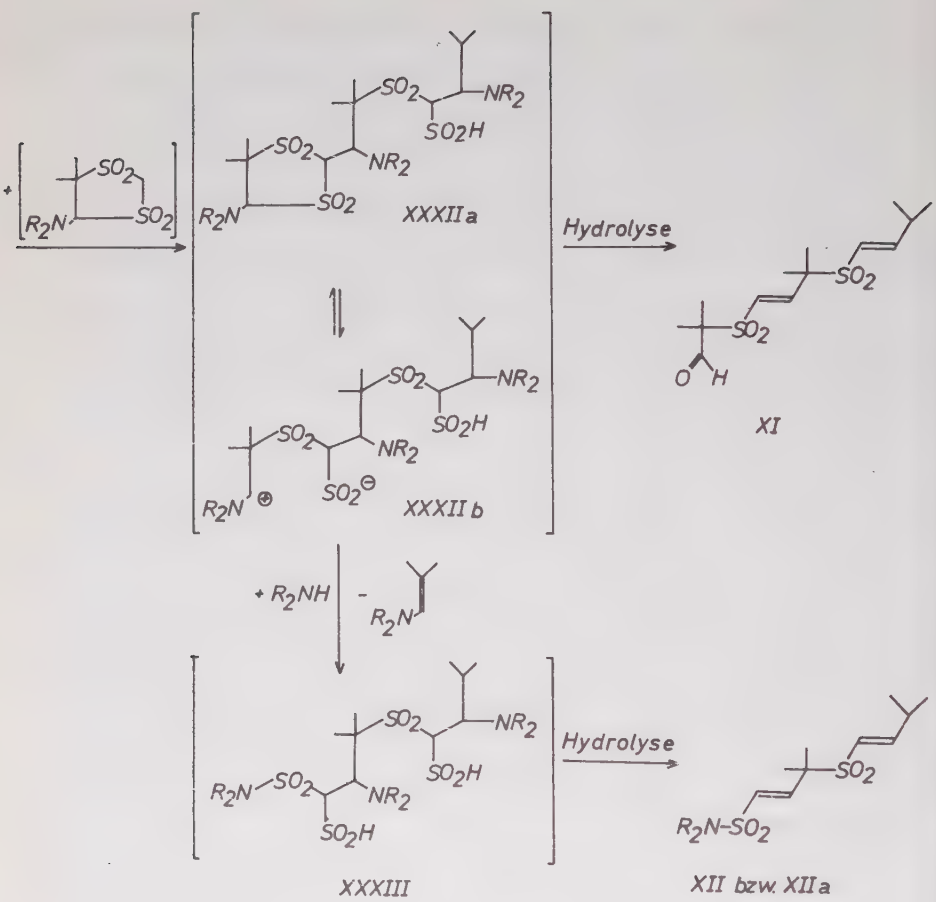
Unter α-Aminoalkylierung könnten nun (XXXIa) bzw. (XXXIb) mit (XXVI) bzw. (XXVII) zu den Produkten (XXXIIa) bzw. (XXXIIb) reagieren, die durch Hydrolyse in die Sulfonaldehyde übergehen. Doch erklärt dieser Mechanismus nicht die immer gleiche Kettenlänge dieser Sulfonaldehyde und Sulfonsäureamide, da (XXXIIa) bzw. (XXXIIb) weiter zur α-Aminoalkylierung befähigt sein müßten und daher auch längerkettige Produkte gefunden werden sollten.

Die bei Anwesenheit von sek. Aminen gefundenen Sulfonsäureamide könnte man sich aus (XXXIIa) bzw. (XXXIIb) durch Einwirkung des Amins und Abspaltung eines Enaminmoleküls entstanden denken. Die Hydrolyse von (XXXIII) gäbe dann die Sulfonsäureamide (XII) bzw. (XIIa).

Schema B 2:



Schema B2


XXXIIa
XXXIIb
XXXIII
XI
XII bzw. XIIa
Hydrolyse
Hydrolyse
+ R2NH
- R2N

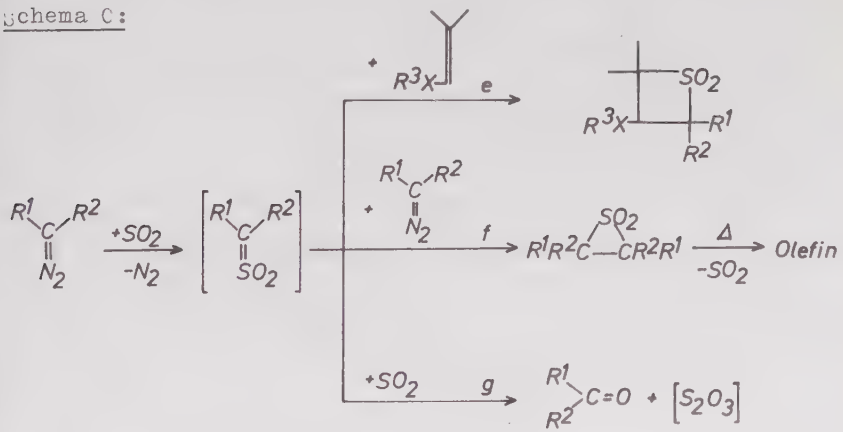
H. Umsetzung von substituierten Diazoalkanen mit Schwefeldioxid und Enaminen.

1.) Mit Isobutenylaminen.

Vinyl- bzw. Phenylsubstitution von Diazomethan erhöht dessen Stabilität erheblich und vermindert seine Reaktionsfähigkeit mit elektrophilen Partnern.

Diazoalkane reagieren mit SO_2 unter Stickstoffabspaltung zu Sulfenen (Schema C), welche einerseits mit zugesetzten Enaminen (X = N-R^4) Thietan-S,S-dioxide geben (Weg e), andererseits mit überschüssigem Diazoalkan zu Episulfonen bzw. Olefinen führen (Weg f). Weg g spielt nur bei Diphenyldiazomethan und SO_2-Überschuß eine Rolle.

Schema C:

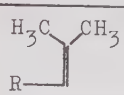
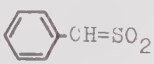
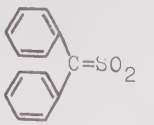
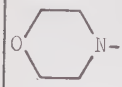
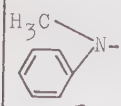
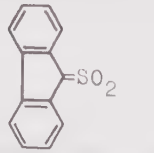


Welcher Weg bevorzugt beschritten wird, hängt bei gleichem Enamin von der Nukleophilität des Diazoalkans ab. Im Falle des Diazomethans ist Weg f gegenüber e bevorzugt, während das stabilere Phenyldiazomethan die Wege e und f etwa gleich

gut durchläuft. Die beiden sehr stabilen Diazoalkane Diphenyldiazomethan und 9-Diazofluoren reagieren nur nach e, lediglich bei Anwesenheit schwach nukleophiler Enamine, Enäther (X = O) oder von Chloral wird Reg f eingeschlagen.

Die Umsetzungsprodukte von Isobutenylaminen mit den Sulfenen aus Vinyldiazomethan, Phenyldiazomethan, Diphenyldiazomethan und 9-Diazofluoren zeigt Tabelle 12.

Tabelle 12.

	Sulfen	Reakt. temp.	%Ausbeute Vierring	Episulfon bzw.Olefin	Benzophenon
	CH_2=CH-$CHSO_2$	-15°	5,3	?	
		-20°	45,0	36 +)	
		+34°	72,0	0	0
	"	"	65,0	0	+
	"	"	68,0	0	+
	"	"	50,0	+ ++)	+
		+34°	90,0	0	

+) als cis- und trans-Stilben.

++) Als Folgeprodukt (IV)[61] von Tetraphenyläthylensulfon.

Ausbeuten bezogen auf Diazoalkan.

Die Vierringstruktur für das Produkt XXXIV aus 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1), SO_2 und Vinyldiazomethan ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (Tab. 13). Nicht beobachtet werden konnte Sechsringbildung durch 4+2-Cycloaddition, wie sie TRUCE und NORELL[133] bei der Cycloaddation von Vinylsulfen an Ketendiäthylacetal als Nebenreaktion fanden.

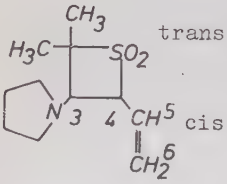
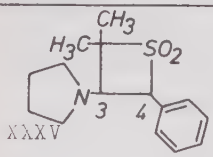
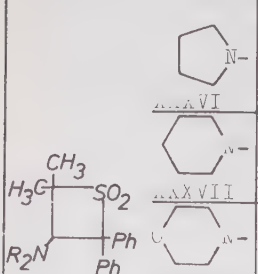
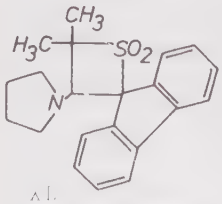
Das zu erwartende Olefin Hexatrien-(1,3,5) konnte nicht identifiziert werden, wohl wegen seiner leichten Polymerisierbarkeit.

Vierring (XXXIV) entsteht in zwei stereoisomeren Formen im Verhältnis 30:70. Dies erkennt man an der Verdopplung der Aufspaltungsbilder der Protonen 3 und 4 im NMR-Spektrum, welche im Molekül cis- bzw. transständig zum Pyrrolidinrest sein können. Das trans-Isomere dürfte dabei bevorzugt entstehen. Bemerkenswert ist die Gleichheit der Kopplungskonstanten J_{34}= 9 Hz für das cis- und trans-Isomere.

Vierring (XXXV) tritt nur noch als stabilere trans-Verbindung auf. Über das cis,trans-Verhältnis des bei allen Umsetzungen mit Phenyldiazomethan entstehenden Stilbens s.S. 66 .

Tabelle 13 enthält die NMR-Daten obiger Thietan-1,1-dioxide.

Tabelle 13. +)

	CH_3	N-C-H	SO_2-C-H	=C-H	$=CH_2$		Amin-rest
 trans cis XXXIV	8,5 s 8,45s 8,45s 8,35s	7,4 d 7,05d	5,38t 5,42t	4,05qi	4,67m		8,3 m 7,6 m
	J_{34}=9,0Hz; J_{45}=8,5Hz; J_{56}=8,5Hz (cis) J_{56}=17,5Hz(trans)						
 XXXV	8,4 s 8,3 s	6,95d 4,85d J_{34}= 10,0 Hz				2,6 s	8,3 m 7,7 m
 XXXVI	8,4 s 8,3 s	6,35s				2,65m 2,10m	8,3 m 7,65m
XXXVII	8,4 s 8,3 s	6,30s				2,70m 2,10m	8,6 m 7,75m
XXXVIII	8,35s 8,3 s	6,25s				2,65m 2,10m	7,65m 6,4 m
XXXIX	8,5 s 8,4 s	4,4 s				2,7 m	7,4 s
 XL	8,2 s 8,0 s	6,0 s				2,0- 2,7 m	8,55m 8,1 m

+) Tetramethylsilan τ=10; t=Triplett, qi=Quintett

Die Methylgruppen erscheinen bei allen obigen Thietan-S,S-dioxiden in zwei getrennten Signalen als Folge des benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Die sonstigen Protonenresonanzen liegen bei normalen Werten.

Die Signalverschiebungen in Vierring (XL) dürften auf den Ringstromeffekt des Fluorens zurückgehen. Der Fluorenrest ist im Gegensatz zu Diphenylrest in seiner Lage zum Vierring fixiert. Der Pyrrolidinring befindet sich dabei über der Ringebene des Fluorens; dies bedingt eine Verschiebung der Pyrrolidinprotonen nach höherem Feld[146].

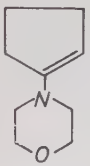
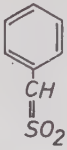
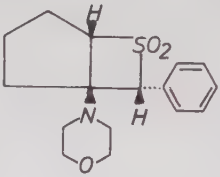
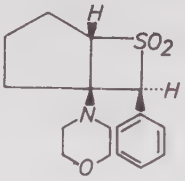
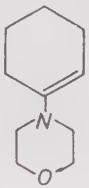
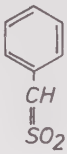
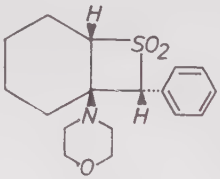
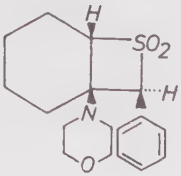
2,) Mit β-C-acylierbaren Enaminen.

Enamine mit einem β-ständigen Wasserstoffatom können mit Sulfenen sowohl Cycloaddition als auch β-C-Acylierung eingehen. Welche Reaktion eintritt, hängt von den Substituenten am Enamin und am Sulfen ab. Elektronenanziehende Gruppen am Sulfen begünstigen sehr stark die β-C-Acylierung. Reaktion von Methylsulfon-sulfen mit acylierbaren Enaminen lieferte nie Cycloadditionsprodukte[22,145].

Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid/Triäthylamin sowie von Phenyldiazomethan, Diphenyldiazomethan, 9-Diazofluoren und SO_2 mit cyclischen und offenkettigen, β-C-acylierbaren Enaminen lieferten sowohl Cycloadditions- als auch Acylierungsprodukte.

Tabelle 14 gibt Auskunft über die Reaktionsprodukte, die Ausbeuten und die NMR-Daten.

Tabelle 14. +)

Enamin	Sulfen	Reaktionsprodukt	Ausbeute %	NMR-Daten (in $CDCl_3$)
		 XLIa	42,0++) 26,5+++)	2,2-2,7m (Phenyl 4,36 d J=1,5 Hz (SO_2-C<u>H</u>-Ph); 5,5tbr (-C<u>H</u>-SO_2) 6,3t (O-CH_2); 7,7-8,3m (-CH_2-CH_2-CH_2-).
		 XLIb	51,0++) 21,5+++)	2,2-2,7m (Phenyl 5,05sbr (SO_2-C<u>H</u>-Ph);5,5t (C<u>H</u>-SO_2); 6,55t (o-CH_2); 7,3-7,7 (N-CH_2), 7,7-8,3 -(CH_2-CH_2-CH_2).
		 XLIIa	19,0++) 21,0+++)	2,4-2,7m(Phenyl) 4,52sbr(SO_2-C<u>H</u>-Ph 5,55m (C<u>H</u>-SO_2); 6,3 t (O-CH_2); 7,38m (N-CH_2);7, 8,5m(-(CH_2)$_4$-).
		 XLIIb	73,0++) 32,0+++)	2,4-2,7m (Phenyl 5,05sbr(SO_2-C<u>H</u>-Ph 5,55m (C<u>H</u>-SO_2); 6,73m (O-CH_2); 7,55m (N-CH_2);7, 8,5m (-(CH_2)$_4$-).

++) Phenylmethansulfonylchlorid/Triäthylamin.

+++) Phenyldiazomethan/SO_2.

Tabelle 14, Fortsetzung.

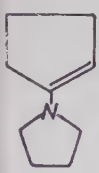
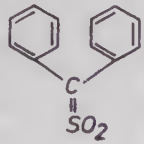
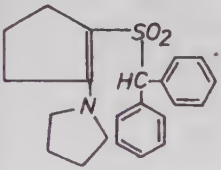
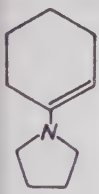
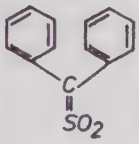
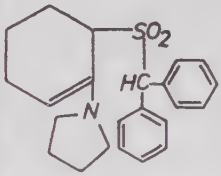
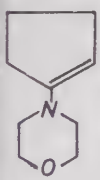
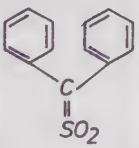
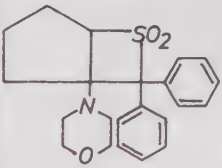
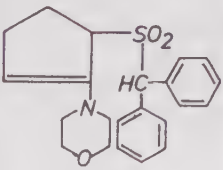
Enamin	Sulfen	Reaktionsprodukt	Ausbeute %	NMR-Daten (in $CDCl_3$)
		 XLIII	87,0	2,35+2,65 m (Phenyl) 4,65 s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 6,65 m (N-CH_2); 7,7 m (CH_2-C=); 8,3 m (N-C-CH_2); 8,3 m (-CH_2-).
		 XLIV	90,0	2,2-2,7 m (Phenyl); 4,1 s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 4,9 t (=C-H); 6,1 m (C<u>H</u>-SO_2); 6,8-8,6 m (N-CH_2-CH_2- + (-CH_2-CH_2-CH_2-).
		 XLV	69,0	nicht meßbar, da sofort Isomerisierung zum Acylierungsprodukt (XLVI).
		 XLVI	20,0	2,4+2,6 m (Phenyl); 4,35 s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 5,15 m (=C-H); 5,85 m (C<u>H</u>-SO_2); 6,25 t (O-CH_2); 7,15 m (N-CH_2); 7,9 m (-CH_2-CH_2-).

Tabelle 14, Fortsetzung.

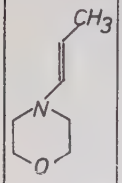
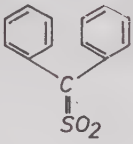
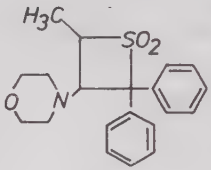
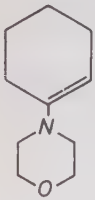
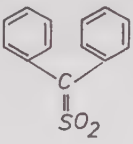
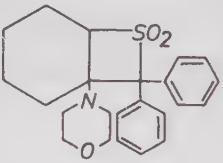
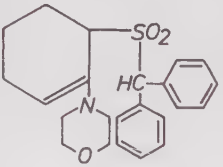
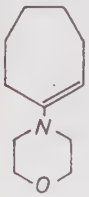
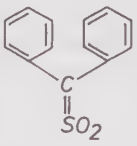
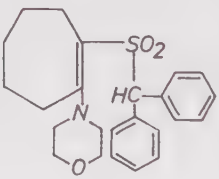
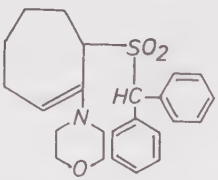
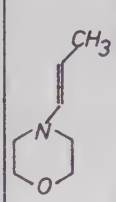
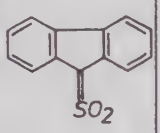
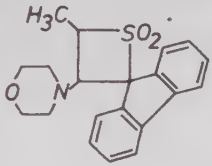
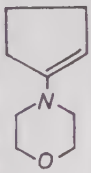
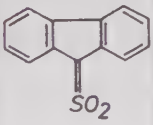
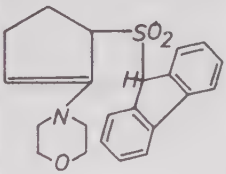
Enamin	Sulfen	Reaktionsprodukt	Ausbeute %	NMR-Daten (in $CDCl_3$)
		 XLVII	81,0	2,6m (Phenyl); 5,4ok($C\underline{H}$-SO_2) J=6,6Hz, J=8,5Hz; 6,6m (O-CH_2); 7,65m (N-CH_2); 8,4d (-CH_3) J=6,6 Hz.
		 XLVIII	79,0	nicht meßbar, da sofort Isomerisierung zum Acylierungsprodukt (XLIX).
		 XLIX	20,0	2,3+2,7m (Phenyl); 3,95s (SO_2-$C\underline{H}$-Ph_2); 4,6 t (=C-H); 6,2 m ($C\underline{H}$-SO_2); 6,2 t (O-CH_2); 7,25 m (N-CH_2); 7,9+8,4 m (-CH_2-CH_2-CH_2-).
		 L	71,0	2,3+2,6m (Phenyl); 3,55s(SO_2-$C\underline{H}$-Ph_2); 6,0 m (O-CH_2); 7,1 m (N-CH_2); 7,7 m (CH_2-C=); 8,7m(-CH_2-CH_2-CH_2-).
		 LI	12,0	2,2+2,65m(Phenyl); 4,3s(SO_2-$C\underline{H}$-Ph_2); 4,5m (=C-H); 6,1m ($C\underline{H}$-SO_2);6,3m (O-CH_2); 7,4m (N-CH_2);7,0-9,15m (-$(CH_2)_4$-).

Tabelle 14, Fortsetzung.

Enamin	Sulfen	Reaktionsprodukt	Ausbeute %	NMR-Daten (in $CDCl_3$)
		 LII	74, 0	2,1-2,8m(Fluoren); 5,45ok($C\underline{H}-SO_2$) J=6,7Hz, J=8,5Hz; 6,7t ($O-CH_2$); 6,75d (N-C-H) J=8,5Hz;8,0m ($N-CH_2$); 8,3d ($-CH_3$) J=6,7Hz.
		 LIII	86,0	1,8-2,7m(Fluoren); 4,7s($SO_2-C\underline{H}-Ph_2$); 5,35t (=C-H); 6,35t ($O-CH_2$); 6,5m ($CH-SO_2$); 7,4m ($N-CH_2$); 8,1+ 8,4m (CH_2-CH_2-).

+) Tetramethylsilan τ=10. ok=Oktett.

Daß es sich bei den Verbindungen (XLIa) und (XLIb) aus Morpholinocyclopenten/Phenylsulfen bzw. (XLIIa) und (XLIIb) aus Morpholinocyclohexen/Phenylsulfen um Vierringe und nicht um Acylierungsprodukte handelt, läßt sich aus den IR- und NMR-Spektren entnehmen. Die IR-Spektren zeigen außer sehr schwacher Phenylabsorption bei 1600 cm^{-1} keine starke C=C-Valenzbande, wie sie bei Acylierungsprodukten zu fordern wäre.

Die NMR-Daten stehen mit der Thietan-3,3-dioxidstruktur in bester Übereinstimmung, und zeigen außerdem durch die Ver-

dopplung der $O-CH_2$- und $SO_2-C\underline{H}-Ph$-Signale, daß diese Vierringe in je zwei stereoisomeren Formen entstanden sind. Die großen Schmelzintervalle der analysenreinen Verbindungen (XLIa) - (XLIb) bzw. (XLIIa)- (XLIIb) deuten ebenfalls auf eine Mischung zweier isomerer Stoffe hin.

Sterischer Gründe wegen können in (XLIa) und (XLIb) bzw. (XLIIa) und (XLIIb) das Morpholin und das angulare Wasserstoffatom nur cis-ständig sein. Der Cyclohexanring muß außerdem in der Wannenform vorliegen. Der Phenylsubstituent hat nun die Möglichkeit, sowohl cis als auch trans zum Morpholin angeordnet zu sein. Welche Protonenresonanzen den "trans-Vierringen" (XLIa) und (XLIIa) bzw. den "cis-Vierringen" (XLIb) und (XLIIb) zuzuordnen sind, ergibt sich aus der Lage der NMR-Signale und mittels Dreidingmodellen.

Bei den "trans-Vierringen" sind Morpholin- und Phenylrest sehr weit voneinander entfernt und beeinflussen sich praktisch gegenseitig nicht. Im nicht phenylsubstituierten 1-Morpholino-3-thiabicylo-[4,2,0]-octan-3,3-dioxid erscheint die $O-CH_2$-Gruppe bei τ =6,3 ppm, die $N-CH_2$-Gruppe bei τ=7,45 ppm[17]. Diese Werte entsprechen den Signalen der Vierringe (XLIa) und (XLIIa), welche daher trans-Konfiguration besitzen dürfen.

Das Bild ändert sich aber entscheidend, wenn Morpholin und Phenyl cis-ständig sind. Beide Substituenten sind sich räumlich nun sehr nahe, sodaß der bei vielen ebenen, cyclisch konjugierten, der Hückel-Regel gehorchenden Verbindungen zu beobachtende Ringstrom[38,53,144] wirksam werden kann. Am besten läßt sich das vorliegende System mit dem 1,4-Decamethylenbenzol vergleichen[146].

Die O-benachbarten CH_2-Gruppen des Morpholins liegen direkt im Ringstrommagnetfeld des Benzolrings, was eine Signalverschiebung nach höherem Feld bewirken muß; für die N-CH_2-Gruppe dürfte der Effekt nicht so groß sein. Dies stimmt mit den beobachteten Werten überein. O-CH_2 erscheint für (XLIb) bei τ =6,55 ppm und ist gegenüber (XLIa) um 0,25 ppm verschoben und für (XLIIb) bei τ=6,73 ppm und ist um 0,43 ppm gegenüber (XLIIa) verschoben.

Die Zuordnung der phenylbenachbarten Methinprotonen zu den Isomeren, ergibt sich aus der Tatsache, daß beide Stereoisomeren nicht im Verhältnis 1:1 entstehen.

Das phenylbenachbarte Methinproton des Vierrings (XLIa) zeigt eine Aufspaltung von 1,5 Hz. Da dieses keine direkt benachbarten Protonen besitzt, kann es sich hierbei nur um eine long-range-Kopplung mit dem angularen Wasserstoffatom handeln, wie sie beispielsweise an Cyclobutanonen beobachtet wird[19]. Bei (XLIb), (XLIIa) und (XLIIb) macht sich dies nur in einer Verbreiterung dieser Signale bemerkbar.

HAMID und TRIPPETT[40] erhielten bei ihren Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid und Triäthylamin mit 1-Morpholinocyclopenten-(1) bzw. -cyclohexen-(1) bei Raumtemperatur dagegen lediglich die Isomeren (XLIa) und (XLIIb).

Die eben behandelten Thietan-3,3-dioxide (XLIa), (XLIb), (XLIIa) und (XLIIb) lassen sich aus aprotischen Lösungsmitteln unverändert umkristallisieren. Beim Erhitzen in Alkoholen tritt jedoch nach kurzer Zeit Ringöffnung zu den Acylierungsprodukten (LIV), (LV) und LVI) ein (Tab.15), deren IR-Spektren eine starke C=O-Valenzbande besitzen. Ihre Struktur ergibt sich aus den NMR-Spektren (Tab.15).

Tabelle 15:

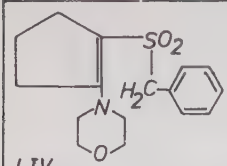
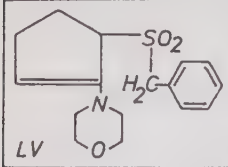
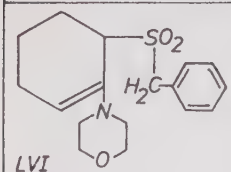
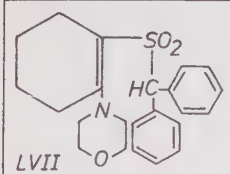
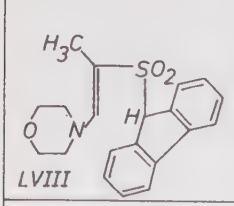
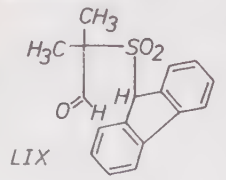
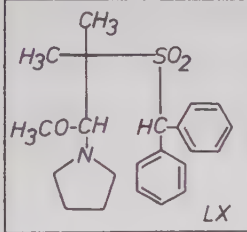
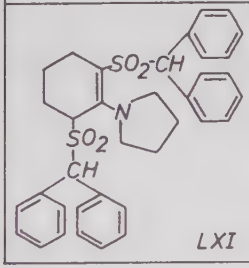
Verbindung	NMR-Daten (in $CDCl_3$). Tetramethylsilan τ =10. (intern)
 LIV	2,4+2,6m (Phenyl); 5,15s+5,6d (SO_2-CH_2-PH); 6,6t (O-CH_2); 7,4-8,4m (N-CH_2)+(-CH_2-CH_2-CH_2-).
 LV	2,2+2,65m (Phenyl); 5,1m (=C-H); 5,8s (SO_2-CH_2-Ph); 5,9m (C<u>H</u>-SO_2); 6,3t (O-CH_2), 6,7-7,7m (N-CH_2) + (-CH_2-CH_2-).
 LVI	2,6s (Phenyl); 4,63t (=C-H), 5,55qa (SO_2-CH_2-Ph); 6,23t (O-CH_2)+(C<u>H</u>-SO_2); 6,75-8,5m (N-CH_2)+(-CH_2-CH_2-CH_2-).
 LVII	2,35+2,6m (Phenyl); 4,65s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 6,5m (O-CH_2); 7,0m (N-CH_2); 7,5-8,5m (-$(CH_2)_4$-).
 LVIII	1,9-2,8m (Fluoren), 3,8m (=C-H); 4,72s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 6,7t (O-CH_2); 7,15t (N-CH_2); 8,8d (-CH_3) J=0,8 Hz.
 LIX	1,05s (O=C-H), 1,9-2,8m (Fluoren); 4,65s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 9,1s (-CH_3).

Tabelle 15, Fortsetzung.

Verbindung	NMR-Daten (in CCl_3)
 LX	2,3+2,7m (Phenyl); 3,92s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 5,4s (N-C<u>H</u>-O); 6,5s (C-CH_3); 7,0m (α-Pyrrolidin); 8,17m (β-Pyrrolidin); 8,78s+8,9s (-CH_3).
 LXI	2,2-2,7m (Phenyl); 4,28s+4,57s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 5,9m (C<u>H</u>-SO_2); 6,45m+6,85m (α-Pyrrolidin), 7,6-8,6m (β-Pyrrolidin)+ (-CH_2-CH_2-CH_2-).

Bei den Vierringen (XLV) aus Morpholinocyclopenten/Diphenylsulfen und (XLVIII) aus Morpholinocyclohexen/Diphenylsulfen tritt schon beim Lösen in der Kälte in unpolaren Lösungsmitteln Ringöffnung zu den Acylierungsprodukten (XLVI) und (XLIX) ein, sodaß von (XLV) und (XLVIII) keine NMR-Spektren aufgenommen werden können.

Die Vierringstruktur von (XLV) und (XLVIII) ergibt sich aus ihren IR-Spektren, sowie indirekt aus den NMR-Spektren.

(XLV) und (XLVIII) besitzen außer schwacher Phenylabsorption bei 1590 cm^{-1} keine C=C-Valenzbande, während die daraus entstandenen Acylierungsprodukte (XLVI) und (XLIX) bei 1630 cm^{-1} eine kräftige Doppelbindungsbande zeigen.

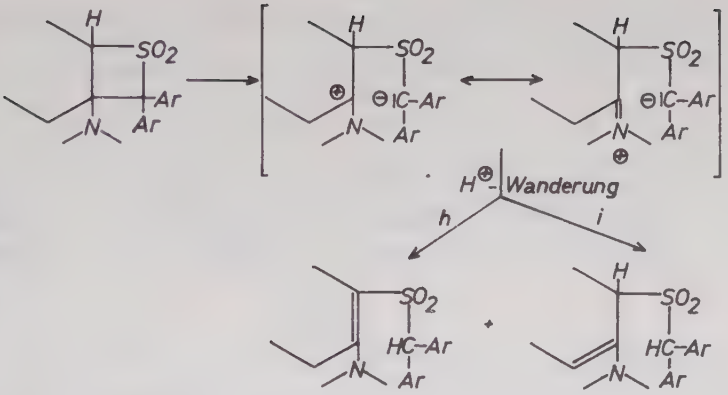
Eine starke Stütze erhalten die Vierringstrukturen (XLV) und (XLVIII) durch folgenden Versuch. Bei der Öffnung des Vierrings zum Acylierungsprodukt müssen Protonen wandern. Durch vorherige Zugabe von D_2O muß deshalb außer H auch D in das entstehende Acylierungsprodukt eingebaut werden (Schema D, Schritte h und i). In den anschließend aufgenommenen NMR-Spektren von (XLVI) und XLIX) erscheinen das phenylbenachbarte Methinproton (τ =4,35 (XLVI); τ =3,95 (XLIX)), sowie das angulare Proton (τ =5,85 (XLVI); τ =6,2 (XLIX)) nur noch mit geringer Intensität, was den teilweisen D-Ersatz bestätigt. Unter denselben Bedingungen tritt bei den fertigen Acylierungsprodukten (XLVI), (XLIX) und (LVII) kein H-D-Austausch ein.

Der H-D-Austausch erfolgt im Zwitterion (Schema D) und führt zu einem Gemisch der Acylierungsprodukte mit vinyloger Sulfonamid- und Enaminstruktur, wie es im NMR-Spektrum beobachtet wird.

In einigen Fällen sind die vinylogen Sulfonamide isolierbar ((LIV), (L)). Sie gehen aber beim Erhitzen in Äthanol in die stabileren Enaminstrukturen über ((LV), (LI)). (XLIII) aus Pyrrolidinocyclopenten/Diphenylsulfen ist nur als vinyloges Sulfonamid bekannt.

Der Ringöffnungsmechanismus verläuft daher mit großer Wahrscheinlichkeit folgendermaßen:

Schema D:

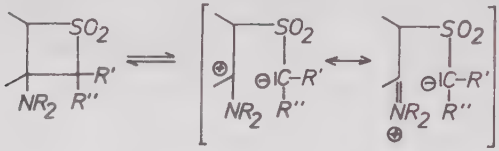


Während bei (XLV) und (XLVIII) die Ringöffnung momentan eintritt, erfolgt sie bei Vierring (LII) aus Morpholinopropen/Diphenylensulfen mit solcher Geschwindigkeit, daß sie bequem NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. In der frisch bereiteten $CDCl_3$-Lösung von (LII) liegen bei 34° 9% Acylierungsprodukt (LVIII) (Tab.15) vor, nach 45 min sind es 17%; anschließendes 5-minutiges Erhitzen zum Sieden steigert den Gehalt auf 40%. Kurzes Kochen von (LII) in Methanol liefert das reine Acylierungsprodukt (LVIII).

Bei Vierring (XLVII) aus Morpholinopropen/Diphenylsulfen tritt auch beim Kochen in Äthanol keine Ringöffnung zu einem Acylierungsprodukt ein.

Die bei der Cycloaddition entstandene C-C-Bindung ist durch die benachbarten, elektronenanziehenden SO_2- und Phenylgruppen stark aktiviert. Die Möglichkeit eines Gleichgewichts zwischen Thietan-S,S-dioxid und der offenen, zwitterionischen Struktur (LXIV) darf aber zumindest für die Vierringe (XLIIa)-(XLIb) und (XLIIIa)-(XLIIb) aus Phenylsulfen und 1-Morpholino-

cyclopenten-(1) bzw. cyclohexen-(1) ausgeschlossen werden, da die "cis-Vierringe" (XLIb) und (XLIIb) in die stabileren "Trans-Vierringe" (XLIa) und (XLIIa) übergehen müßten (s.S.64).



LXIV LXV

Auch bei zunehmend phenylsubstituierten Thietan-S,S-dioxiden dürfte ein derartiges Gleichgewicht völlig auf der Seite des Vierrings liegen. Wahrscheinlicher ist, daß es sich nur um eine mehr und mehr wachsende Polarisierung der Bindungselektronen im Sinne von (LXV) handelt.

IR-spektroskopisch müßte sich ein solches Gleichgewicht in einer C=N-Absorption und im NMR-Spektrum durch eine Verschiebung der dem Immoniumstickstoff benachbarten Protonen nach tieferem Feld bemerkbar machen. Doch selbst Vierring (XL) aus Pyrrolidinoisobuten/Diphenylensulfen, welcher kein Acylierungsprodukt bilden kann, mit 2n-HCl aber sofort zum Aldehyd (LIX) (Tab. 15) hydrolysiert wird, zeigt trotz guter Stabilisierungsbedingungen für ein Zwitterion (Pyrrolidin- und Diphenylen-Substitution) im IR-Spektrum keine C=N-Bande, und im NMR-Spektrum keine Signalverschiebung nach tieferem Feld.

Die Acylierungsprodukte (XLIII)(Pyrrolidinocyclopenten/ Diphenylsulfen), (XLIV) (Pyrrolidinocyclohexen/Diphenylsulfen),

(L)+(LI) (Morpholinocyclohepten/Diphenylsulfen) und (LIII) (Morpholinocyclopenten/Diphenylensulfen) gehen wahrscheinlich auch aus Vierringen hervor, denn für die Isolierbarkeit der obigen, labilen Thieten-1,1-dioxide ist ihre Kristallisationsfähigkeit und vor allem ihre Löslichkeit im Reaktionsmedium (Äther) entscheidend. Die Vierringe (XLV), (XLVIII) und (LII) können nur wegen dieser Eigenschaften isoliert werden.

Die bei Vierring (XL) (aus Pyrrolidinoisobuten/Diphenylensulfen) mit 2n-Salzsäure eintretende Ringöffnung (mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht aus (XL) schon in der Kälte ein DNPH), gelingt bei Vierring (XXXVI) (aus Pyrrolidinoisobuten/Diphenylsulfen) (Tab. 13) nicht, doch bildet sich beim Kochen mit absolutem Methanol das C.K-Acetal (LX) (Tab. 15), welches man sich durch Anlagerung von Methanol an ein intermediäres Zwitterion oder an die stark polarisierte C-C-Bindung von (XXXVI) entstanden denken kann.

Die Acylierungsprodukte aus Diphenylsulfen mit Pyrrolidinocyclopenten (XLIII), mit Morpholinocyclopenten (XLVI) und Morpholinocyclohexen (XLIX) reagieren mit überschüssigem Diphenylsulfen nicht weiter zu Vierringen oder Diacylierungsprodukten, sondern es entstehen nur Benzophenon und Tetraphenyläthylensulfon bzw. dessen Folgeprodukte[61,125]. Nur das offenbar stärker nukleophile 2-Pyrrolidino-3-diphenylmethylsulfon-cyclohexen-(1) (XLIV) gibt mit Diphenylsulfen ein Diacylierungsprodukt (LXI) (Tab. 15), dessen Hydrolyseprodukt kein DNPH mehr bilden kann, durch die sterische Hinderung der beiden Diphenylmethylsulfongruppen.

3. Zum Mechanismus der Cycloaddition.

Die Cycloaddition von Methylsulfon- Sulfen an cis-Buten-(1)-yl-butyläther erfolgt stereospezifisch[96]. Die Reaktion dürfte daher ein einstufiger Mehrzentrenprozess sein, dabei muß man im Auge behalten, daß auch zwitterionische Reaktionen stereospezifisch ablaufen können, wenn man annimmt, daß die Rotationsdauer um die C-C-Achse groß ist gegenüber der Lebensdauer des Zwitterions.

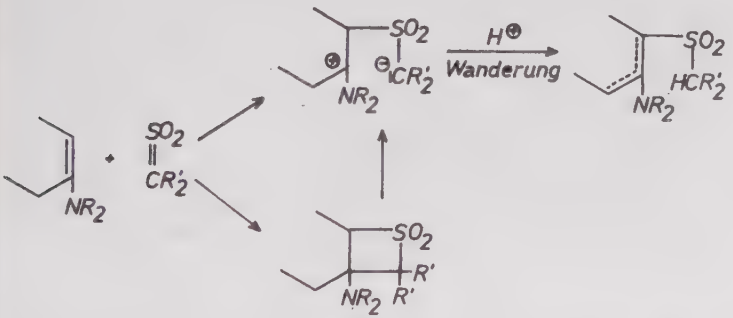
Die Stabilisierung der positiven Ladung eines Zwitterions aus Enäther und Sulfen durch Carbenium-Oxonium-Mesomerie, müßte bei Verwendung von Enaminen beträchtlich verbessert werden. Die Carbenium-Immonium-Mesomerie könnte zum Verlust der Stereospezifität führen. cis-1-Morpholino-propen-(1) gibt jedoch mit Sulfen überwiegend das cis-Thietan-3,3-dioxid neben wechselnden Mengen des stabileren trans-Thietan-3,3-dioxids[101]. cis-1-Morpholino-propen-(1) ist aber sehr konfigurationslabil, weshalb Isomerisierung zum trans-Enamin eintreten kann. Dieses Ergebnis ist deshalb kein Beweis für einen Zweistufenprozess, sondern spricht eher für eine Synchronreaktion.

Bei der Reaktion von Enaminen mit phenylsubsituierten Sulfenen ist bei einem eventuell auftretenden Zwitterion die positive Ladung durch Mesomerie mit dem Stickstoff und die negative Ladung durch die Phenylreste stabilisiert. Dabei nimmt diese Stabilisierung in der Reihe Phenyl- < Biphenyl- < Diphenylen- (Fluoren) zu, d.h. die Lebensdauer des Zwitterions wird zunehmend größer.

Betrachtet man die Stabilität möglicher Cycloaddukte mit obigen Substitutionsverhältnissen, so erkennt man eine zunehmende Labilisierung in derselben Reihenfolge durch Polarisierung der C-C-Bindung (s.S.60).

Acylierungsprodukte kann man sich deshalb auf zwei Wegen entstanden denken, entweder durch Bildung eines Zwitterions bei der Reaktion von Enamin mit Sulfen und Stabilisierung durch Protonenwanderung, oder aus dem durch einstufige Mehrzentrenreaktion entstandenen Vierring, Ringöffnung an der polarisierten C-C-Bindung zu einem Zwitterion und ebenfalls Stabilisierung durch H^+-Wanderung (Schema E).

Schema E:



Da es aber zu den sehr labilen Cycloaddukten (XLV) (Diphenylsulfen+Morpholinocyclopenten) und (XLVIII) (Diphenylsulfen+Morpholinocyclohexen) (Tab.14) überhaupt kommt, darf der zwitterionische Reaktionsschritt mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden, denn die Lebensdauer eines intermediären Zwitterions wäre sicher so groß, um für eine Protonenwanderung zum Acylierungsprodukt auszureichen.

Eine starke Stütze für den einstufigen Mehrzentrenprozess ist die Bildung der isomeren Thietan-S,S-dioxide (XLIa) und (XLIb) aus Phenylsulfen und Morpholinocyclopenten bzw. (XLIIa) und (XLIIb) aus Phenylsulfen und Morpholinocyclohexen mit cis- bzw. trans-Stellung der Substituenten Morpholin und Phenyl.

Die "trans-Vierringe" (XLIa) und (XLIIa) sind die thermodynamisch stabileren Isomeren, wie sich NMR-spektroskopisch feststellen läßt. Löst man das Isomerengemisch (XLIIa)-(XLIIb) mit dem Verhältnis cis:trans = 70:30 in Pyridin und gibt katalytische Mengen Kalium-tert.-butylat hinzu, erhält man ein Verhältnis cis:trans = 22:78. Die Basizität von Pyridin reicht zur Isomerisierung nicht aus. Eine völlige Umwandlung von cis- in trans-Vierring ist nicht zu erwarten, da im trans-Vierring (XLIIa) für den Phenylrest nun der Cyclohexanring sterisch wirksam wird. Es stellt sich daher in Anwesenheit starker Basen ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren ein. Das Isomerengemisch (XLIa)-(XLIb) verhält sich analog.

Bei zwitterionischem Verlauf der Cycloaddition sollte man daher eine Rotation des Phenylrestes in die stabilere trans-Stellung erwarten. Die insbesondere bei (XLIIa)-(XLIIb) auftretende cis-Bevorzugung müßte unterbleiben.

Tabelle 16: cis-trans-Verhältnisse der Thietan-S,S-dioxide (XLIa)-(XLIb) und (XLIIa)-(XLIIb).

Sulfen aus:	Temp.	(XLIa)trans Teile	(XLIb)cis Teile	(XLIIa) trans Teile	(XLIIb) cis Teile
Phenyldiazomethan/SO_2	-20°	55	45	39,5	60,5
Phenylmethansulfonylchlorid Triäthylamin	0°	45	55	20,5	79,5

Aus der eindeutigen Orientierung der Sulfene bei der Cycloaddition zu Thietan-S,S-dioxiden kann man schließen, daß die neuen Bindungen mit geringem zeitlichen Unterschied geschlossen werden, unter Durchlaufen eines polaren Übergangszustandes, wie es HUISGEN et al.[14,51] bei der Cycloaddition von Ketenen an Enäther annehmen.

4.) Reaktionen von Thietan-S,S-dioxiden mit Wasser und sek. Aminen.

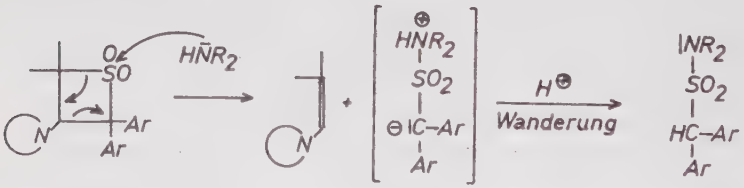
Bei dem Versuch, die Vierringe aus Diphenylsulfen und den Isobutenylaminen des Pyrrolidins (XXXVI), Piperidins (XXXVII), und Morpholins (XXXVIII), sowie (XLVII) aus Morpholinopropen/Diphenylsulfen und (XL) aus Pyrrolidinoisobuten/Diphenylensulfen in wasserhaltigem Methanol umkristallisieren, konnten nur noch wenige Prozent der eingesetzten Thietan-S,S-dioxide zurückgewonnen werden. Statt dessen ließen sich größere Mengen der dem Aminteil entsprechenden Ammoniumsalze der Diphenylmethan- bzw. Fluoren-(9)-sulfonsäure isolieren. In den Filtraten konnte man Isobutyraldehyd bzw. Propionaldehyd als DNPH nachweisen. Setzt man bei diesen Versuchen absichtlich Wasser zu, so ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet und kein Vierring mehr nachweisbar.

Erhitzt man den Vierring (XXXVI) aus Pyrrolidinoisobuten und Diphenylsulfen in absolutem Benzol mit einer äquivalenten Menge Pyrrolidin ca. 2 min zum Sieden, so erhält man beim Abdampfen des Benzols in nahezu quantitativer Ausbeute N-Diphenylmethylsulfonylpyrrolidin. Unter denselben Bedingungen

(15 min) gibt (XXXVI) mit Morpholin eine Mischung aus 80 Teilen N-Diphenylmethylsulfonylmorpholin und 20 Teilen N-Diphenylmethylsulfonyl-pyrrolidin. Vierring (XXXVIII) aus Diphenylsulfen und Morpholinoisobuten gibt beim Erhitzen mit einer entsprechenden Menge Pyrrolidin in absolutem Benzol nach 10 Stdn. ca. 50% N-Diphenylmethylsulfonyl-pyrrolidin neben unverändertem Vierring (XXXVIII).

Obige Versuchsergebnisse lassen sich wahrscheinlich erklären durch den Angriff eines Nukleophils (H_2O , OH^- oder HNR_2) an der Sulfonylgruppe des Thietan-S,S-dioxids (LXVIII) und gleichzeitiger Elektronenverschiebung im Sinne von (LXVIII) zum Enamin und einem Sulfen-sek.-Aminaddukt (LXIX), welches sich sofort zum Sulfonamid (LXX) stabilisiert.

Schema G:



Ein analoges Ergebnis erhielten HAMID und TRIPPETT[40] beim Kochen des Vierrings (LXIIb) mit Morpholin in Athanol.

J. Umsetzung von Phenylsulfen mit Phenyldiazomethan.

Cis- und trans-2,3-Diphenyl-thiiran-1,1-dioxide zerfallen stereospezifisch in cis- und trans-Stilben und SO_2[25,131]; analog verläuft der Zerfall von cis- und trans-2-Butenepi-

sulfon[83,84]. Aus dem gefundenen cis-trans-Verhältnis der Olefine kann man daher auf jenes der cis- und trans-Episulfone schließen.

Es interessierte nun die Frage, ob die Art der Phenylsulfenerzeugung sowie das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Stereochemie der entstehenden cis- und trans-Stilbenepisulfone ausüben.

Bei der Anwendung der Staudingerschen Methode[125] auf Phenyldiazomethan in Pentan bei Temperaturen unterhalb -20°, erhielten BORDWELL et al.[16] 45% cis- und 55% trans-Stilben (gaschromatographisch bestimmt).

Umsetzungen von Phenyldiazomethan mit SO_2 in Äther bzw. Acetonitril bei -20° lieferten ein ähnliches Isomerenverhältnis (NMR-spektroskopisch bestimmt) (Tab. 17).

Wurde Phenyldiazomethan in Äther bzw. Acetonitril nach der Methode von OPITZ und FISCHER[90] mit Phenylmethansulfonylchlorid und verschiedenen tertiären Aminen zu cis- und trans-Stilbenepisulfon umgesetzt, so ergab sich nach deren Zersetzung wiederum obiges Isomerenverhältnis (Tab. 17).

Tabelle 17:

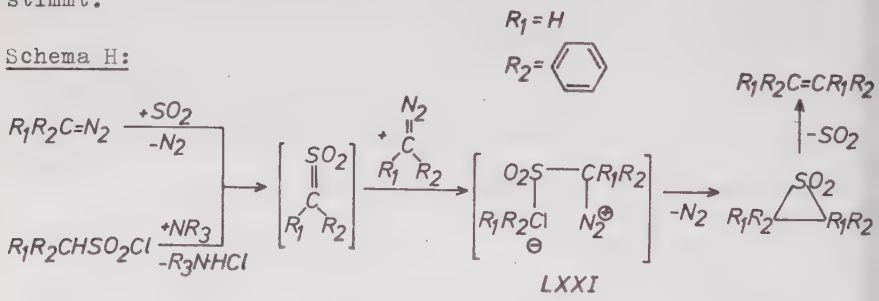
Umgesetzte Verbindungen		Amin	Lösungsmittel	Temp.	Stilben cis	Stilben trans
$Ph-CH_2-SO_2Cl$	$Ph-CH=N_2$	$N(C_2H_5)_3$	Äther	-20°	43	57
"	"	$N(CH_3)_3$	"	"	41	59
"	"	ADA +)	"	"	42	58
"	"	$N(C_2H_5)_3$	CH_3CN	"	47	53
$Ph-CH=N_2$	SO_2		Pentan	"	45	55++)
"	"		Äther	"	42	58
"	"		CH_3CN	"	47	53

+)ADA= Äthyldiisopropylamin; ++) entnommen aus[16].

In den unpolaren Lösungsmitteln ist trans-Stilben etwas bevorzugt, während im polaren Acetonitril diese Bevorzugung nur noch gering ist. Bei der Staudinger-Pfenninger-Reaktion von Diazoäthan liegen die Verhältnisse ähnlich, bei ebenfalls nur geringem Überwiegen von trans-2-Buten[84].

Obige Ergebnisse zeigen, daß die Art der Sulfengenerierung sowie das Lösungsmittel nahezu keinen Einfluß auf die Stereochemie der Reaktion zwischen Phenyldiazomethan und Phenylsulfen haben. In allen Fällen muß deshalb dasselbe Zwischenprodukt angenommen werden, dessen Zerfall die Stereochemie bestimmt.

Schema H:



Die Episulfone dürften über ein Zwitterion der Art (LXXI) entstehen. (LXXI) würde dabei unter Stickstoffabspaltung nach Art der Ramberg-Bäcklund-Reaktion[112] ins Episulfon übergehen; dabei darf man wegen der besonders großen Austrittstendenz und der positiven Ladung der Diazoniumgruppe nicht die dortige Stereochemie erwarten[84,109], wo eine ausgesprochene cis-Bevorzugung festzustellen ist.

K. Vergebliche Umsetzungsversuche.

Die Methode, aus Diazoalkanen und SO_2 Sulfene zu erzeugen und an nukleophile Olefine zu cycloaddieren, wird dadurch eingeengt, daß schwach nukleophile Cycloadditionspartner mit dem Diazoalkan bzw. mit dem SO_2 nicht konkurrieren können, sodaß keine Cycloadditionsprodukte gebildet werden. (Schema C; f,g S.45).

So entstehen aus N-(tr-1,2-Diphenylvinyl)-morpholin, Chloral, 1-Methoxy-2-methylpropen-(1) und Äthyl-vinyl-äther mit Diphenylsulfen nur Benzophenon und die Umlagerungsprodukte von Tetraphenyläthylensulfon neben wenig Benzophenonazin.

Ebenso gibt Diphenylsulfen mit 1-Methoxy-2-methylpropen-(1), Δ^2-Dihydropyran und N-Vinylcarbazol keine Cycloaddukte, sondern in beträchtlicher Menge 1,2-(bis-Diphenylen)-äthylen sowie ein ockergelbes, hochmolekulares Produkt.

Weiterhin wird die Methode durch die Stabilität der Diazoalkane begrenzt. Mesomeriestabilisierte Diazoalkane wie Diazocyclopentadien, dessen Tetrachlor- und Tetraphenylderivate sowie Benzoyldiazomethan lassen sich nach 12-stündigem Kochen mit SO_2 in Äther unverändert zurückgewinnen.

Gleichfalls resistent gegen SO_2 sind Bis-phenylsulfon- und Methylsulfon-diazomethan bei obigen Bedingungen.

IV. Zusammenfassung.

1.) β-Dialkylsubstituierte Vinylamine geben mit Diazomethan und überschüssigem SO_2 neben Äthylensulfon und 2,2-Dialkyl-3-amino-thietan-1,1-dioxiden doppelt ungesättigte Sulfonaldehyde, welche die Struktur eines 2-[3-(3,3-Dialkyl-propen-(1)-ylsulfon)-3,3-dialkyl-propen-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propion-aldehyds besitzen. Im Falle der Isobutenylamine entstehen bei Zusatz von sek. Aminen daneben noch N-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-sulfonyl]-amine. Dieselben Verbindungen, außer Äthylensulfon, entstehen auch aus Methansulfonylchlorid, Triäthylamin, Enamin und überschüssigem SO_2.

2.) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) gibt mit Diazomethan und SO_2 neben obigen Produkten 5-Pyrrolidino-4,4-di methyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid. Dafür werden verschiedene Mechanismen diskutiert.

3.) Vinyl- und phenylsubstituierte Diazoalkane geben mit SO_2 und Isobutenylaminen in guter Ausbeute Thietan-S,S-dioxide. β-C-acylierbare Enamine führen zu Acylierungsprodukten bzw. Thietandioxiden, welche unter Ringöffnung leicht in Acylierungsprodukte übergehen.

4.) Die Cycloaddition phenylsubstituierter Sulfene an Enamine dürfte ein synchroner Mehrzentrenprozess sein, während die Ringöffnung zu den Acylierungsprodukten über ein Zwitterion erfolgen dürfte.

5.) Die aus Phenyldiazomethan und Phenylsulfen entstehenden 2,3-Di phenyl-thiiran-1,1-dioxide zeigen unabhängig von der Sulfenquelle und vom Lösungsmittel dieselbe Stereochemie.

6.) Sehr stabile Diazoalkane lassen sich unter milden Bedingungen mit SO_2 nicht zu Sulfenen umsetzen. Sulfene aus Diazoalkanen und SO_2 cycloaddieren nicht an schwach nukleophile Olefine wegen der Konkurrenzreaktion mit dem Diazoalkan bzw. dem SO_2.

V. Beschreibung der Versuche.

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Reinstickstoff in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Diazoalkanlösungen wurden über KOH getrocknet. Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektralphotometer von Perkin-Elmer "Infracord Modell 137 NaCl", der NMR-Spektren mit "Varian A-60-A" und der Massenspektren mit "AEI-Massenspektrograph MS 9".

A. Darstellung der Ausgangsprodukte.

1.) Enamine.

Nach der Methode von HERR und HEYL[45] wurden aus den entsprechenden Carbonylverbindungen und sekundären Aminen durch azeotropes Auskreisen des Reaktionswassers dargestellt:
1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1), 1-Piperidino-2-methyl-propen-(1)[13], 1-Morpholino-2-methylpropen-(1)[13], 1-Methylanilino-

-2-methylpropen-(1)[13], 1-Pyrrolidino-2-pentamethylen-äthylen[27], 1-Pyrrolidino-2-äthyl-buten-(1)[85], N-(tr-1.2-diphenylvinyl)-morpholin[80], 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)[66], 1-Morpholino-cyclopenten-(1)[50], 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)[49] 1-Morpholino-cyclohexen-(1)[49], 1-Morpholino-cyclohepten-(1)[15]

1-Dimethylamino-2-methylpropen-(1) wurde nach BRANNOCK und BURPITT[20], 1-Morpholino-propen-(1) nach MANNICH und DAVIDSEN[71] dargestellt. N-Vinylcarbazol ist im Handel erhältlich.

2.) Enäther.

Ebenfalls im Handel erhältlich sind Äthyl-vinyl-äther und Δ^2-Dihydropyran. 1-Methoxy-2-methylpropen-(1) wurde nach ERICKSON und MOSKOW[33] hergestellt.

3.) Sulfochloride.

Methansulfonylchlorid ist ein Handelsprodukt; Phenylmethansulfonylchlorid erhält man nach LIMPRICHT[69].

4.) Diazoalkane.

Die Darstellungsmethoden dür die Diazoalkane gehen aus folgender Tabelle hervor:

Diazoalkan	Vorstufen
Diazomethan[7]	N-Nitroso-N-methylharnstoff[7]
Diazoäthan[7]	N-Nitroso-N-äthylharnstoff[7]
2-Diazopropan[5]	Acetonazin[28]; Acetonhydrazon[124]
Vinyldiazomethan[2]	N-Nitroso-β-allylaminoisobutyl-methyl-keton[2]
Phenyldiazomethan[79]	Benzaldehydhydrazon[70]
Diphenyldiazomethan[76]	Benzophenonhydrazon[29]
9-Diazofluoren[123]	Fluorenonhydrazon[152]
Benzoyldiazomethan[6]	Diazomethan[7]
Diazocyclopentadien[113]	p-Toluolsulfonylazid[30]; Cyclopentadien[78]
Tetrachlor-diazo-cyclopentadien[60]	Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon[141]
Tetraphenyl-diazo-cyclopentadien[60]	1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenyl-propan[153]
	1,2,3,5-Tetraphenyl-cyclopentan-1,2-diol[153]; Tetraphenyl-cyclopentadien[153]
Bis-phenylsulfon-diazomethan[60]	Formaldehyd-diphenyl-mercaptal[121]
	Bis-phenylsulfon-methan[65]
Methylsulfon-diazo-methan	Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von LEUSEN und STRATING[68] für α-Diazosulfone, als Lösung in Tetrahydrofuran.

B. Umsetzung β-disubstituierter Enamine mit SO_2 und Diazomethan, Diazoäthan, 2-Diazopropan und Vinyldiazomethan.

Allgemeine Arbeitsweise:

Zu 0,05 Mol des in Äther gelösten Enamins wird in Äther gelöstes SO_2 bei ca. -25° zugetropft. Bei der jeweiligen Reaktionstemperatur wird die Ätherlösung des Diazoalkans langsam zugegeben. Nach Reaktionsende wird der Äther abdestilliert und der meist braune, ölige Rückstand mit 2n-HCl angesäuert, mit Äther und Chloroform extrahiert und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert bzw. mit 2n-NaOH alkalisiert und mit Äther extrahiert.

(1) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/SO_2/Diazomethan.

Vorgelegt wurden 6,25 g (0,05 Mol) Enamin und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden 2,1 g (0,05 Mol) Diazomethan in 80 ml Äther bei -50°. Der saure Ätherextrakt lieferte wenig braunes Öl. Der saure Chloroformextrakt enthielt Äthylensulfon. (IR-Spektren-Vergleich). Beim Neutralisieren fielen 3,65 g (52%) 5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid (X) aus, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 213-214° zeigte.

Analyse (X): $C_{10}H_{19}NO_4S_2$ MG: 281 (Massenspektrum)

Ber.: C 42,70 H 6,82 N 4,98 O 22,75 S 22,75

Gef.: C 42,57 H 6,87 N 5,11 O 22,67 S 23,17

IR (in KBr): 1305 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 7, S.26 .

Pikrat von (X): Schmp. 204-205° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{16}H_{22}N_4O_{11}S_2$ MG: 510,2

Ber.: C 37,63 H 4,32 N 10,97 O 34,50 S 12,53

Gef.: C 37,54 H 4,32 N 10,98 O 34,52 S 12,47

Alkalisieren und Ätherextraktion gab sehr wenig (1%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid (NMR-spektroskopisch).

(2) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/SO_2/Diazoäthan.

Vorgelegt wurden 6,25 g (0,05 Mol) Enamin und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden 2,8 g (0,05 Mol) Diazoäthan in 93 ml Äther bei -20°. Der vom Äther befreite Rückstand entwickelte SO_2 und Buten-(2). Der alkalische Ätherextrakt lieferte 0,9 g dunkelbraunes Öl, welches aber nur wenig 2,2,4-Trimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid enthielt.

(3) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/SO_2/2-Diazopropan.

Vorgelegt wurden 1,63 g (0,013 Mol) Enamin und 0,84 g (0,013 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden 0,94 g (0,013 Mol) 2-Diazopropan in 200 ml Äther bei -20°. Der alkalische Ätherextrakt ergab 0,55 g braunes Öl, in welchem kein Thietan-S,S-dioxid nachweisbar war.

(4) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/überschüss. SO_2/Diazomethan.

Vorgelegt wurden 6,25 g (0,05 Mol) Enamin und 16,0 g (0,25 Mol) SO_2 in 150 ml Äther. Beim Ansäuern fielen 1,17 g (14%)

2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) aus. Umkristallisiert aus Benzol. Schmp. 168-169°.

Analyse (XI): $C_{14}H_{24}O_5S_2$ MG: 336,33

Ber.: C 50,00 H 7,20 O 23,80 S 19,05

Gef.: C 49,30 H 7,20 O 23,89 S 19,13

IR (in KBr): Tab. 8, S. *31* .

NMR:(in div. Lösungsmitteln): Tab. 9, S. 34.

Semicarbazon von (XI): Schmp. 206-207° (aus Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{15}H_{27}N_3O_5S_2$

Ber.: C 45,79 H 6,92 N 10,64 O 20,33

Gef.: C 45,69 H 6,87 N 10,14 O 20,28

p-Nitrophenylhydrazon von (XI): Schmp. 172-173° (aus Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{20}H_{29}N_3O_6S_2$

Ber.: C 50,95 H 6,20 N 8,91 O 20,36 S 13,58

Gef.: C 50,68 H 6,14 N 8,69 O 20,66 S 13,38

2,4-Dinitrophenylhydrazon von (XI): Schmp. 184,5-185° (aus Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{20}H_{28}N_4O_8S_2$

Ber.: C 46,51 H 5,47 N 10,85 O 24,77 S 12,38

Gef.: C 46,60 H 5,46 N 10,72 O 24,99 S 12,43

Der alkalische Ätherextrakt gab 1,81 g (17%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid.

(5) 1-Dimethylamino-2-methylpropen-(1)/überschüss. SO_2/ Diazomethan.

Vorgelegt wurden 4,88 g (0,05 Mol) Enamin und 12,8 g (0,2 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden 2,1 g (0,05 Mol) Diazomethan in 75 ml Äther bei -20°. Beim Ansäuern fiel eine Mischung von 0,21 g (2,5%) 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) und 0,36 g (4,7%) N-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-sulfonyl]-dimethylamin (XII) aus. Umkristallisation der Mischung aus Isopropanol/Wasser, lieferte reines (XII) vom Schmp. 163-165°.

Analyse (XII): $C_{12}H_{23}NO_4S_2$ MG: 309

Ber.: C 46,62 H 7,45 N 4,53 O 20,60 S 20,60

Gef.: C 46,81 H 7,48 N 4,07 O 21,00 S 20,03

IR (in KBr): Tab. 8, S. 31.

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 10, S. 36.

Der basische Ätherextrakt enthielt 0,8 g (9%) 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-thietan-1,1-dioxid.

(6) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/Pyrrolidin/überschüss. SO_2/Diazomethan.

Vorgelegt wurden 6,25 g (0,05 Mol) Enamin, 3,5 g (0,05 Mol) Pyrrolidin und 12,8 g (0,2 Mol) SO_2 in 150 ml Äther. Eingetropft wurden bei -30° 2,1 g (0,05 Mol) Diazomethan in 90 ml Äther. Beim Ansäuern fielen 0,39 g (4,6%) 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) und 0,81 g (9,7%) N-[3-(3-Methyl-buten-

(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-sulfonyl]-pyrrolidin (XIIa) als Mischung aus, welche durch Umkristallisieren aus Isopropanol/Wasser reines (XIIa) vom Schmp. 142,5-143,5° gab.

Analyse (XIIa): $C_{14}H_{25}NO_4S_2$ MG: 335,35

Ber.: C 50,14 H 7,52 N 4,18 O 19,09

Gef.: C 50,14 H 7,49 N 3.98 O 19,27

IR (in KBr): Tab. 8, S. 31.

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 10, S. 36.

2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid war im basischen Ätherextrakt enthalten.

(7) 1-Pyrrolidino-2-äthylbuten-(1)/SO_2/Diazomethan.

Vorgelegt wurden 7,65 g (0,05 Mol) Enamin und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden bei -20° 2,1 g (0,05 Mol) Diazomethan in 90 ml Äther. Aus dem vom Äther befreiten Rückstand konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

(8) 1-Pyrrolidino-2-pentamethylen-äthylen/überschüss. SO_2/ Diazomethan.

Vorgelegt wurden 12,38 g (0,075 Mol) Enamin und 19,2 g (0,30 Mol) SO_2 in 200 ml Äther. Eingetropft wurden bei -20° 3,2 g (0,075 Mol) Diazomethan in 135 ml Äther. Der saure Benzolextrakt lieferte 2,3 g (13%) zunächst öligen 1-{2-[1-(2-(y-clohexyl-vinylsulfon)-cyclohexyl]-vinylsulfon}-cyclohexanaldehyd (XIa), welcher bei Äthanolzusatz kristallisierte und nach Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 149-150° hatte.

Analyse (XIa): $C_{23}H_{36}O_5S_2$ MG: 456,52

Ber.: C 60,51 H 7,95 O 17,53 S 14,02

Gef.: C 60,70 H 7,93 O 17,55 S 13,78

IR (in KBr): Tab. 8, S. 31.

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 10, S. 36.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von (XIa): Schmp. 165-167° (aus Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{29}H_{40}N_4O_8S_2$ MG: 636,17

Ber.: C 54,75 H 6,29 N 8,81 O 20,13 S 10,14

Gef.: C 54,29 H 6,28 N 8,75 O 20,06 S 9,47

Der alkalische Benzolextrakt ergab 2,49 g (13,5%) 3-Pyrrolidino-2-pentamethylen-thietan-1,1-dioxid (XIII) vom Schmp. 99-101° (aus Äther).

Analyse (XIII): $C_{12}H_{21}NO_2S$ MG 243 (Massenspektrum)

Ber.: C 59,24 H 8,70 N 5,76 O 13,15 S 13,15

Gef.: C 59,41 H 8,59 N 5,74 O 13,71 S 12,57

IR (in KBr): 1300 und 1120 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 6, S. 22.

Pikrat von (XIII): Schmp. 208-209° (aus Äthanol).

Analyse: $C_{18}H_{24}N_4O_9S$ MG: 468,1

Ber.: C 46,18 H 5,12 N 11,97 O 29,91 S 6,83

Gef.: C 45,83 H 5,12 N 11,76 O 30,19 S 6,85

(9) 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1)/SO_2/Vinyldiazomethan.

Vorgelegt wurden 1,1 g (83,5 mMol) Enamin und 0,54 g (83,5 mMol) SO_2 in 75 ml Äther. Bei -20° wurden 0,567 g (83,5 mMol) Vinyldiazomethan in 115 ml Äther zugetropft. Der saure Ätherextrakt gab etwas braunes Öl. Der dunkelbraune Rückstand des basischen Ätherextraktes wurde in Benzol gelöst und mit neutralem Aluminiumoxid geschüttelt. Das nun farblose Filtrat lieferte nach Entfernen des Benzols 100 mg (5,3%) farblose Kristalle von 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-vinyl-thietan-1,1-dioxid (XXXIV), welche sich rasch wieder bräunlich färbten. Umkristallisiert aus Petroläther (60-80°). Schmp. 55-57°.

IR (in KBr): 3030 (olefin. H), 1640 (C=C), 1300 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR: (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

MG: 229 (Massenspektrum)

Pikrat: Schmp. 184-185° (aus Äthanol).

C. Umsetzung β-disubstituierter Enamine mit SO_2, Methansulfonylchlorid und Triäthylamin.

Die Aufarbeitung erfolgte analog den vorhergehenden Ansätzen.

(1) 1-Pyrrolidino-2-methyl-propen-(1)/überschüss. SO_2/TAA/Mesylchlorid+).

Vorgelegt wurden 6,25 g (0,05 Mol) Enamin, 12,8 g (0,2 Mol) SO_2 und 6,1 g (0,06 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther. Eingetropft wurden bei -20° 5,8 g (0,05 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Äther. Die Aufarbeitung ergab 1,47 g (17,3%) 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) und 1,69 g (16,5%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid.

+) TAA=Triäthylamin; Mesylchlorid=Methansulfonylchlorid

(2) 1-Piperidino-2-methylpropen-(1)/ überschüss. SO_2/TÄA/ Mesylchlorid.

Vorgelegt wurden 7,0 g (0,05 Mol) Enamin, 12,8 g (0,02 Mol) SO_2 und 6,1 G (0,06 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther. Bei -20° wurden 5,8 g (0,05 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Äther eingetropft. Es entstanden 1,38 g (16,2%) 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) und 1,8 g (16,5%) 2,2-Dimethyl-3-piperidino-thietan-1,1-dioxid.

(3) 1-Morpholino-2-methylpropen-(1)/überschüss. SO_2/TÄA/ Mesylchlorid.

Vorgelegt wurden 7,1 g (0,05 Mol) Enamin, 12,8 g (0,2 Mol) SO_2 und 6,1 g (0,06 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther. 5,8 g (0,05 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Äther wurden bei -20° eingetropft. 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propionaldehyd (XI) entstand nur in Spuren neben 0,83 g (7,5%) 2.2-Dimethyl-3-morpholino-thietan-1,1-dioxid.

(4) 1-Dimethylamino-2-methylpropen-(1)/überschüss. SO_2/TÄA/ Mesylchlorid.

Vorgelegt wurden 4,88 g (0,05 Mol) Enamin, 12,8 g (0,2 Mol) SO_2 und 6,1 g (0,06 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther. Dazugegeben wurden 5,8 g (0,05 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Äther bei -20°. Es entstanden 0,77 g (9,0%) 2-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon)-3-methyl-buten-(1)-ylsulfon]-2-methyl-propion-aldehyd (XI), 0,52 g (5,3%) N-[3-(3-Methyl-buten-(1)-ylsulfon-3-methyl-buten-(1)-sulfonyl]-dimethylamin (XII) und 1,6g (18,5%) 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-thietan-1,1-dioxid.

(5) 1-Pyrrolidino-2-äthylbuten-(1)/überschüss. SO_2/TÄA/ Mesylchlorid.

Vorgelegt wurden 7,65 g (0,05 Mol) Enamin, 12,8 g (0,02 Mol) SO_2 und 6,1 g (0,06 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther. Eingetropft wurden bei -20° 5,8 g (0,05 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Äther. Der sauere Ätherextrakt ergab 4,2 g eines dunkelbraunen Öles, dessen IR- und NMR-Spektren darauf schließen ließen, daß sich 2-[3-(3-Äthyl-penten-(1)-ylsulfon)-3-äthyl-penten-(1)-ylsulfon]-2-äthyl-butyraldehyd gebildet hat. Die Verbindung ließ sich daraus jedoch nicht kristallin isolieren. Im IR-Spektrum des basischen Ätherextraktes erkennt man, daß etwas 2,2-Diäthyl-3-pyrrolidino-thietan-1,1-dioxid entstanden ist.

D. Umsetzungen von 5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid (X).

(1) Mit Methyljodid und Natriumäthylat[129].

Zu einer Lösung von 0,17 g (7,4 mMol) Natrium in 100 ml absolutem Äthanol wurden 1,0 g (3,5 mMol) (X) und 1,0 g (7,0mMol) Methyljodid gegeben, und die Mischung 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Ca. 50 ml Äthanol wurden abdestilliert und der Rest auf Eis gegossen. Es schieden sich 0,94 g (85%) 5-Pyrrolidino-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid (XIV) aus. Umkristallisation aus Petroläther (60-80°) ergab ein Produkt vom Schmp. 181-182°.

Analyse (XIV): $C_{12}H_{23}NO_4S_2$ MG: 309

Ber.:	C 46,60	H 7,45	N 4,53	O 20,71	S 20,71
Gef.:	C 45,75	H 4,42	N 4,63	O 21,18	S 20,69

IR (in KBr): 1315 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in Pyridin): S. 29.

(2) Mit Formaldehyd und Piperidin[64].

400 mg (1,4 mMol) (X) wurden mit 3 ml Formalin und 1 ml Piperidin in 50 ml Dioxan 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde noch heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt, wo 200 mg (49%) Bis-[5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxido-]methan (XV) auskristallisierten. Umkristallisiert aus Methanol/Chloroform (3:1). Schmp. 227,5-228°.

Analyse (XV): $C_{21}H_{38}N_2O_8S_4$ MG: 5,74

Ber.: C 43,93 H 6,62 N 4,88 O 22,30 S 22,30

Gef.: C 43,05 H 6,56 N 4,82 O 22,42 S 21,82

IR (in KBr): 1325 und 1105 cm^{-1} (Sulfon)

(3) Mit Methylenjodid und Natriumäthylat.

Die Ausführung erfolgte analog (1) mit 3,0 g (0,012 Mol) Methylenjodid. Die Ausbeute betrug 550 mg (54%) Bis-[5-Pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxido-]methan (XV) vom Schmp. 225-226° und Mischschmp. 226-228°.

(4) Mit Benzaldehyd.

a) 1,0 g (3,5 mMol) (X) wurde mit 0,9 g (8,5 mMol) Benzaldehyd, 7 Tropfen Piperidin und einer Spur Benzoesäure in 50 ml absolutem Benzol 12 Stdn. refluxt. Der vom Benzol befreite Rückstand wurde in 2n HCl gelöst mit $NaHCO_3$ neutralisiert und das sich abscheidende Harz in Chloroform aufgenommen.

Aus der eingeengten Chloroformlösung schieden sich nach langem Stehen 30 mg (3%) 2-Benzyliden-5-pyrrolidino-4,4-dimethyl-1,3-dithian-1,1,3,3-tetroxid (XVI) aus. Schmp. 170-171°.

IR (in KBr): S. 30.

NMR (in CD_3CN): S. 30.

b) In eine Lösung von 2,81 g (0,01 Mol) (X) und 0,6 g (0,005 Mol) Kalium-tert.-butylat in 20 ml eines Gemisches aus DMSO/tert.-Butanol (4:1)[118] wurden unter Rühren innerhalb 5 min 1,1 g (0,01 Mol) Benzaldehyd in 50 ml Lösungsmittelgemisch zugetropft. Nach 30 min wurde Eiswasser zugegossen bis zur Trübung. Der weiße Niederschlag erwies sich als nicht umgesetztes (X).

(5) Mit Brom.

2g (7 mMol) (X) wurden in 100 ml Chloroform gelöst und auf -63° gekühlt. Nun wurden 2,25 (28 mMol) Brom in 50 ml Chloroform eingetropft. Es schied sich sofort ein gelblicher, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Schmp. 256-258°.

Analyse (XIX): $C_{10}H_{17}Br_2NO_2S$

Ber.: C 31,99 H 4,54 Br 42,70 N 3,73 O 8,54 S 8,54

Gef.: C 31,82 H 4,16 Br 43,23 N 3,62 O 8,96 S 8,53

IR (in KBr): 1325 und 1150 (Sulfon), 1630 cm^{-1} (C=C).

E. Umsetzungen von Phenylsulfen.

(1) Mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1).

Vorgelegt wurden 3,2 g (0,025 Mol) Enamin und 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 100 ml Äther. Eingetropft wurden bei -20° 2,95 g (0,025 Mol) Phenyldiazomethan. Der Äther wurde abdestilliert und der zähe Rückstand mit 2n-HCl versetzt und mit Äther extrahiert. Aus diesem Ätherextrakt erhielt man durch Extraktion mit Petroläther (30-50°) 0,81 g (36%) einer Mischung aus cis- und trans-Stilben. Alkalisieren und Ätherextraktion gab 3,15 g (45%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-phenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXV), welches nach Umkristallisieren aus absolutem Methanol den Schmp. 159-160° hatte. Der Mischschmp. mit einer nach ADOLPH[3] dargestellten Probe zeigte keine Depression.

Analyse (XXXV): $C_{15}H_{21}NO_2S$

Ber.: C 64,49 H 7,58 N 5,01 O 11,46 S 11,45

Gef.: C 64,34 H 7,62 N 5,54 O 11,70 S 11,12

IR (in KBr): 1580 (Phenyl), 1290 und 1095 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

(2) Mit 1-Morpholino-cyclopenten-(1).

a) Zu 3,1 g (0,02 Mol) Enamin und 2,36 g (0,02 Mol) Phenyldiazomethan in 118 ml Äther wurden 1,3 g (0,02 Mol) SO_2 in 50 ml Äther bei -20° eingetropft. Der Äther wurde abdestilliert, der ölige Rückstand mit etwas Methanol angerieben, und nach der Kristallisation das darin enthaltene Stilben (0,7 g = 39%) mit Petroläther (30-50°) extrahiert. Der Rückstand bestand

aus 2,94 g (48%) 1-Morpholino-7-phenyl-6-thiabicyclo-[3,2,0]-heptan-6,6-dioxid (XLIa) und (XLIb) als Mischung zweier Stereoisomerer. Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther. Schmelzbereich 123-131°.

b) In die Lösung von 3,9 g (0,025 Mol) Enamin und 5,1 g (0,05 Mol) Triäthylamin in 50 ml Äther wurden bei 0° 4,75 g (0,025 Mol) Phenylmethansulfonylchlorid in 100 ml Äther eingetropft. Der Äther wurde abdestilliert, der weiße, kristalline Rückstand mit Benzol erhitzt und das ungelöst zurückbleibende Triäthylamin-hydrochlorid (3,46 g = 99,7%) abfiltriert. Die Benzollösung wurde eingeengt, wobei 7,3 g (93%) 1-Morpholino-7-phenyl-6-thia-bicyclo-[3,2,0]-heptan-6,6-dioxid (XLIa) und (XLIb) als Mischung zweier Isomerer auskristallisierten. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther. Schmelzbereich 120-126°.

Analyse (XLIa)+(XLIb): $C_{16}H_{21}NO_3S$ MG: 307,34

Ber.: C 62,52 H 6,88 N 4,56 O 15,62 S 10,41

Gef.: C 62,40 H 6,95 N 4,40 O 15,68 S 10,33

IR (in KBr): 1590 (Phenyl), 1300 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 50.

c) Umwandlung von (XLIa)+(XLIb) in das Acylierungsprodukt (LV).

1 g (33 mMol) Gemisch (XLIa)+(XLIb) wurde 30 min lang in 50 ml absolutem Methanol am Rückfluß gekocht. Aus der abgekühlten und eingeengten Lösung schieden sich 0,95 g (95%) 2-Morpholino-3-benzylsulfon-cyclopenten-(1) (LV) vom Schmp. 126-129° aus.

Analyse (LV): $C_{16}H_{21}NO_3S$ MG: 307,34

Ber.: C 62,52 H 6,88 N 4,56 O 15,62 S 10,41

Gef.: C 62,51 H 6,97 N 4,45 O 16,03 S 10,41

IR (in KBr): 1620 (C=C), 1300 und 1120 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von (LV): Schmp. 206-207° (aus Äthanol).

(3) Mit 1-Morpholino-cyclohexen-(1).

a) In 2,95 g (0,025 Mol) Phenyldiazomethan und 4,18 g (0,025 Mol) Enamin in 140 ml Äther wurden bei -20° 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft. Die Aufarbeitung analog (2a) lieferte 0,86 g (38%) Stilben und 4,2 g (53%) 1-Morpholino-8-phenyl-7-thia-bicyclo-[4,2,0]-octan-7,7-dioxid (XLIIa) + (XLIIb) als Mischung zweier Isomerer, welche nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther den Schmelzbereich 123-132° hatte.

b) 4,75 g (0,025 Mol) Phenylmethansulfonylchlorid in 100 ml Äther wurden bei 0° in die Lösung von 4,18 g (0,025 Mol) Enamin und 5,1 g (0,05 Mol) Triäthylamin in 100 ml Äther eingetropft. Die Aufarbeitung wie bei Versuch (2b) ergab 3,45 g (99,5%) Triäthylaminhydrochlorid und 7,4 g (92%) 1-Morpholino-8-phenyl-7-thia-bicyclo-[4,2,0]-octan-7,7-dioxid (XLIIa)+(XLIIb) als Mischung zweier Isomerer. Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther. Schmelzbereich 115-126°.

Analyse (XLIIa)+(XLIIb): $C_{17}H_{23}NO_3S$ MG: 321,36

Ber.: C 63,53 H 7,21 N 4,36 O 14,94 S 9,95

Gef.: C 65,22 H 7,35 N 3,95 O 14,57 S 9,30

IR (in KBr): 1630 (Phenyl), 1305 und 1150 (Sulfon), 1110 cm^{-1} (Äther)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 50.

c) Umwandlung des Gemisches (XLIIa)+(XLIIb) in das Acylierungsprodukt (LVI).

1,1 g (33 mMol) (XLIIa)+(XLIIb) wurden für 30 min in 50 ml absolutem Methanol gekocht. Aus der Lösung konnte man 1,05 g (96%) 2-Morpholino-3-benzylsulfon-cyclohexen-(1) (LVI) isolieren. Schmp. 139-141°.

Analyse (LVI): $C_{17}H_{23}NO_3S$ MG: 321,36

Ber.: C 63,53 H 7,21 N 4,36 O 14,94 S 9,95

Gef.: C 63,50 H 7,24 N 4,39 O 15,13 S 9,90

IR (in KBr): 1640 (C=C), 1290 und 1115 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von (LVI): Schmp. 185-186° (aus Äthanol).

F. Umsetzungen von Diphenylsulfen.

Alle Umsetzungen erfolgten in siedendem Äther.

(1) Mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1).

Zu 6,25 g (0,05 Mol) Enamin und 9,7 g (0,05 Mol) Diphenyldiazomethan in 50 ml Äther wurden 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft und so lange am Rückfluß gekocht, bis die rote Farbe verschwunden war. Der Äther wurde abdestilliert und der zähe Rückstand durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Umkristallisation aus Petroläther (60-80°) gab 12,85 g

(72%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXVI) vom Schmp. 146-147°. In der Mutterlauge ließ sich etwas Benzophenon nachweisen.

Analyse (XXXVI): $C_{21}H_{25}NO_2S$ MG: 355 (Massenspektrum)

Ber.: C 70,96 H 7,09 N 3,94 O 9,00 S 9,00

Gef.: C 71,00 H 7,11 N 3,89 O 9,51 S 8,73

IR (in KBr): 1615 (Phenyl), 1310 und 1120 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

(2) Mit 1-Piperidino-2-methylpropen-(1).

Analog (1) wurden 7,0 g (0,05 Mol) Enamin, 9,7 g (0,05 Mol) Diphenyldiazomethan und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 umgesetzt. Umkristallisation aus absolutem Methanol gab 13,36 g (65%) 2,2-Dimethyl-3-piperidino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXVII) vom Schmp. 140-142°. Die Mutterlauge enthielt Benzophenon.

Analyse (XXXVII): $C_{22}H_{27}NO_2S$ MG: 369 (Massenspektrum)

Ber.: C 71,52 H 7,37 N 3,79 O 8,66 S 8,66

Gef.: C 71,00 H 7,31 N 4,31 O 9,03 S 8,71

IR (in KBr): 1610 (Phenyl), 1300 und 1105 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

(3) Mit 1-Morpholino-2-methylpropen-(1).

7,1 g (0,05 Mol) Enamin, 9,7 g (0,05 Mol) Diphenyldiazomethan und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 wurden analog (1) umgesetzt. Umkristallisation aus absolutem Methanol lieferte 13,55 g (68%) 2,2-Dimethyl-3-morpholino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-di-

oxid (XXXVIII) vom Schmp. 157-158°. Die Mutterlauge enthielt Benzophenon.

Analyse (XXXVIII): $C_{21}H_{25}NO_3S$ MG: 371 (Massenspektrum)

Ber.: C 67,90 H 6,78 N 3,77 O 12,93 S 8,61

Gef.: C 67,56 H 6,76 N 4,26 O 13,12 S 8,66

IR (in KBr): 1610 (Phenyl), 1305 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

(4) Mit 1-Methylanilino-2-methylpropen-(1).

Die Umsetzung erfolgte analog (1) mit 8,1 g (0,05 Mol) Enamin, 9,7 g (0,05 Mol) Diphenyldiazomethan und 3,2 g (0,05 Mol) SO_2. Umkristallisation aus Methanol lieferte 9,84 g (50%) 2,2-Dimethyl-3-methylanilino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXIX) vom Schmp. 181-182°. Außerdem ließen sich Benzophenon und Folgeprodukte von Tetraphenyläthylensulfon nachweisen.

Analyse (XXXIX): $C_{24}H_{25}NO_2S$ MG: 391 (Massenspektrum)

Ber.: C 73,63 H 6,44 N 3,58 O 8,17 S 8,17

Gef.: C 73,41 H 6,43 N 3,64 O 8,49 S 8,10

IR (in KBr): 1600 (Phenyl s), 1300 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

(5) Mit 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1).

In die Lösung von 3,5 g (0,025 Mol) Enamin und 4,9 g (0,025 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft. Nachdem die rote Farbe des Diazoalkans verschwunden war, wurde die Lösung eingeengt, wobei 8,2 g (87%) 1-Pyrrolidino-2-diphenylmethylsulfon-cyclo-

penten-(1) (XLIII) auskristallisierten. Umkristallisiert aus Methanol. Schmp. 149-150°.

Analyse (XLIII): $C_{22}H_{25}NO_2S$ MG: 367 (Massenspektrum)

Ber.: C 71,91 H 6,86 N 3,81 O 8,71 S 8,71

Gef.: C 71,28 H 6,86 N 3,81 O 9,20 S 8,67

IR (in KBr): 1560 (C=C s), 1290 und 1115 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 51.

Hydrolyse von 1-Pyrrolidino-2-diphenylmethylsulfon-cyclopenten-(1) mit 2n-HCl gab 2-Diphenylmethylsulfon-cyclopentanon-(1). Schmp. 153-154° (aus Äthanol).

Analyse: $C_{18}H_{18}O_3S$ MG: 298,32

Ber.: C 68,78 H 5,77 O 15,28 S 10,17

Gef.: C 68,92 H 5,74 O 15,30 S 9,85

IR (in KBr): 1740 (C=O), 1600 (Phenyl), 1315 und 1130 cm^{-1} (Sulfon)

DNPH von (XLIII): Schmp. 225-226° (aus Dioxan/Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{24}H_{22}N_4O_6S$ MG: 494,45

Ber.: C 58,30 H 4,48 N 11,33 O 19,42 S 6,47

Gef.: C 57,13 H 4,50 N 11,40 O 20,64 S 5,85

(6) Mit 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1).

7,6 g (0,05 Mol) Enamin und 9,7 g (0,05 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden mit 3,2 g (0,05 Mol) SO_2 in 50 ml Äther umgesetzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde der Äther abdestilliert, wobei 17,20 g (90%) 2-Pyrrolidino-3-diphenylmethylsulfon-cyclohexen-(1) (XLIV) als zähes Harz zurückblieben. Das Produkt kristallisierte nicht.

IR (Film): 1640 (C=C), 1610 (Phenyl), 1310 und 1125 cm^{-1} (SO_2)
NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 51.

Bei der Hydrolyse des obigen Ansatzes mit 2n-HCl entstanden 14,82 g (90%) 2-Diphenylmethylsulfon-cyclohexanon-(1), welches nach Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 164-166° hatte.

Analyse: $C_{19}H_{20}O_3S$ MG: 328,35

Ber.: C 69,50 H 6,14 O 14,61 S 9,75
Gef.: C 69,37 H 6,13 O 14,89 S 9,50

IR (in KBr): 1725 (C=O), 1610 (Phenyl), 1320 und 1130 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): τ =2,4 und 2,7 m 10 H (Phenyl); 4,15 s 1 H (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2); 6,4 t 1 H (C<u>H</u>-SO_2); 7,2-8,5 m 8 H -$(CH_2)_4$-).

DNPH von (XLIV): Schmp. 214-215° (aus Dioxan/Äthanol).

Analyse: $C_{25}H_{24}N_4O_6S$ MG: 508,47

Ber.: C 59,05 H 4,76 N 11,02 O 18,89 S 6,28
Gef.: C 59,05 H 4,77 N 10,81 O 18,99 S 6,37

(7) <u>Mit 2-Pyrrolidino-3-diphenylmethylsulfon-cyclohexen-(1) (XLIV).</u>

3,8 g (0,01 Mol) (XLIV) und 1,95 g (0,01 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden mit 0,65 g (0,01 Mol) SO_2 in 50 ml Äther umgesetzt. Dabei fielen 4,32 g (81%) 2-Pyrrolidino-1,3-bis-diphenylmethylsulfon-cyclohexen-(1) (LXI) aus. Umkristallisiert aus Chloroform/Methanol. Schmp. 213-214°.

Analyse (LXI): $C_{36}H_{37}NO_4S_2$ MG: 611,66

Ber.: C 70,69 H 6,10 N 2,29 O 10,46 S 10,46

Gef.: C 70,38 H 6,01 N 2,48 O 10,60 S 10,37

IR (in KBr): 1550 (C=C s), 1320 und 1125 cm^{-1}(Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 57.

Hydrolyse von (LXI) mit 2n-HCl gab 2,6-Bis-diphenylmethylsulfon-cyclohexanon-(1) vom Schmp. 214-215° (aus Isopropanol).

Analyse: $C_{32}H_{30}O_5S_2$ MG: 558,56

Ber.: C 68,78 H 5,38 O 14,33 S 11,46

Gef.: C 68,97 H 5,44 O 14,71 S 10,81

IR (in KBr): 1710 (C=O), 1590 (Phenyl), 1320 und 1130 cm^{-1}(SO_2)

(8) Mit 1-Morpholino-cyclopenten-(1).

In die Mischung aus 3,9 g (0,025 Mol) Enamin und 4,9 g (0,025 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft. Es fielen 6,7 g (69%) 1-Morpholino-7,7-diphenyl-6-thia-bicyclo-[3,2,0]-heptan-6,6-dioxid (XLV) aus, welche abfiltriert wurden. Schmp. 101-104°.

(XLV): IR (in KBr): 1600 (Phenyl), 1300 und 1120 cm^{-1}(Sulfon)
MG: 383 (Massenspektrum)

Aus dem vom Äther befreiten Filtrat kristallisierten 2,0 g (20%) 2-Morpholino-3-diphenylmethyl-sulfon- cyclopenten-(1) (XLVI). Umkristallisiert aus Methanol. Schmp. 145-148°.

Analyse (XLVI): $C_{22}H_{25}NO_3S$ MG: 383 (Massenspektrum)

Ber.: C 68,91 H 6,57 N 3,65 O 12,52 S 8,34

Gef.: C 68,87 H 6,52 N 3,65 O 12,91 S 8,06

IR (in KBr): 1630 (C=C), 1600 (Phenyl), 1300 und 1120 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 51.

Hydrolysenprodukt und DNPH s.(5).

(9) Mit 1-Morpholino-cyclohexen-(1).

3,8 g (0,025 Mol) Enamin und 4,9 g (0,025 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden tropfenweise mit 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther versetzt. Dabei fielen 7,15 g (79%) 1-Morpholino-8,8-diphenyl-7-thia-bicyclo-[4,2,0]-octan-7.7-dioxid (XLVIII) vom Schmp. 120-132° aus.

(XLVIII): IR (in KBr): 1600 (Phenyl), 1300 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

Aus dem Filtrat kristallisierten nach Abdestillieren des Äthers 1,74 g (20%) 2-Morpholino-3-diphenylmethylsulfon-cyclohexen-(1) (XLIX) aus. Umkristallisiert aus Methanol. Schmp. 164-165°.

Analyse (XLIX): $C_{23}H_{27}NO_3S$ MG: 397,45

Ber.:	C 69,50	H 6,85	N 3,52	O 12,08	S 8,06
Gef.:	C 69,30	H 6,85	N 3,53	O 12,29	S 7,85

IR (in KBr): 1650 (C=C), 1600 (Phenyl), 1300 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 52.

Hydrolyseprodukt und DNPH s. (6).

(10) Mit 1-Morpholino-cyclohepten-(1).

4,6 g (0,025 Mol) Enamin und 4,9 g (0,025 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden mit 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther umgesetzt. Es fielen 7,42 g (71%) 1-Morpholino-2-diphenylmethylsulfon-cyclohepten-(1) (L) aus, welche nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther den Schmp. 131-132° hatten.

Analyse (L): $C_{24}H_{29}NO_3S$ MG: 411,48

Ber.: C 70,05 H 7,10 N 3,40 O 11,66 S 7,78

Gef.: C 69,37 H 7,04 N 3,36 O 11,86 S 7,81

IR (in KBr): 1620 (C=C s), 1290 und 1120 cm^{-1} (Sulfon

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 52.

Aus dem eingedampften Filtrat schieden sich 1,23 g (12%) 2-Morpholino-3-diphenylmethylsulfon-cyclohepten-(1) (LI) aus. Umkristallisiert aus Isopropanol. Schmp. 126-127°. In der Mutterlauge waren Benzophenon und Tetraphenyläthylen-sulfon-Folgeprodukte enthalten.

Analyse (LI): $C_{24}H_{29}NO_3S$ MG: 411,48

Ber.: C 70,05 H 7,10 N 3,40 O 11,66 S 7,78

Gef.: C 70,12 H 7,12 N 3,13 O 11,86 S 7,77

IR (in KBr): 1640 (C=C schw.), 1600 (Phenyl), 1310 und 1120 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 52.

Hydrolyse von (L) und (LI) liefert 2-Diphenylmethylsulfon-cycloheptanon-(1) vom Schmp. 163-164° (aus Äthanol).

Analyse: $C_{20}H_{22}O_3S$ MG: 342,36

Ber.: C 70,16 H 6,48 O 14,02 S 9,34

Gef.: C 70,24 H 6,50 O 14,09 S 8,93

IR (in KBr): 1700 (C=O), 1600 (Phenyl), 1310 und 1140 cm^{-1} (Sulfon).

DNPH von (L) und (LI): Schmp. 178-181° (aus Äthanol/Wasser).

Analyse: $C_{26}H_{26}N_4O_6S$ MG: 522,50

Ber.: C 59,76 H 5,02 N 10,72 O 18,37 S 6,13

Gef.: C 59,76 H 5,02 N 10,59 O 18,52 S 6,22

(11) Mit 1-Morpholino-propen-(1)

Zur Lösung von 3,2 g (0,025 Mol) Enamin und 4,9 g (0,025 Mol) Diphenyldiazomethan in 100 ml Äther wurden 1,6 g (0,025 Mol) SO_2 in 50 ml Äther tropfenweise addiert. Aus der eingeengten Lösung schieden sich 7,27 g (81%) 2-Methyl-3-morpholino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XLVII) ab. Umkristallisiert aus Methanol. Schmp. 151-152°.

Analyse (XLVII): $C_{20}H_{23}NO_3S$ MG: 357 (Massenspektrum)

Ber.: C 67,21 H 6,49 N 3,92 O 13,43 S 8,95

Gef.: C 66,93 H 6,51 N 3,98 O 13,72 S 8,81

IR (in KBr): 1600 (Phenyl), 1305 und 1125 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 52.

G. Umsetzungen von 9-Diazofluoren und SO_2.

Alle Umsetzungen wurden in siedendem Äther durchgeführt.

(1) Mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1).

8,75 g (0,07 Mol) Enamin und 13,45 g (0,07 Mol) 9-Diazofluoren in 300 ml Äther wurden mit 4,5 g (0,07 Mol) SO_2 in 100 ml Äther umgesetzt. Es fielen 22 g (90%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-diphenylen-thietan-1,1-dioxid (XL) aus. Umkristallisation aus Cyclohexan. Schmp. 188-189°.

Analyse (XL): $C_{21}H_{23}NO_2S$ MG: 353 (Massenspektrum)

Ber.: C 71,37 H 6,56 N 3,96 O 9,05 S 9,05

Gef.: C 71,24 H 6,56 N 3,85 O 9,62 S 9,05

IR (in KBr): 1300 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

Behandelt man (XL) mit 2n-HCl, so entsteht unter Ringöffnung und Hydrolyse 2-Methyl-2-(fluorenyl-(9)-sulfon)-propionaldehyd (LIX) vom Schmp. 166,5-167,5° (aus Isopropanol).

Analyse (LIX): $C_{17}H_{16}O_3S$ MG: 300,30

Ber.: C 67,99 H 5,37 O 15,99 S 10,65

Gef.: C 67,92 H 5,35 O 16,18 S 10,51

IR (in KBr): 1710 (C=O), 1600 (Phenyl), 1290 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

DNPH von (LIX): $C_{23}H_{20}N_4O_6S$ MG: 480,42

Ber.: C 57,50 H 4,20 N 11,66 O 19,98 S 6,66

Gef.: C 57,62 H 4,20 N 11,09 O 20,72 S 6,54

(2) Mit 1-Morpholino-propen-(1).

Die Lösung von 2,54 g (0,02 Mol) Enamin und 3,84 g (0,02 Mol) 9-Diazofluoren in 100 ml Äther wurde tropfenweise mit 1,3 g (0,02 Mol) SO_2 in 50 ml Äther versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung eingeengt, wobei 5,26 g (74%) 2-Methyl-3-morpholino-4-diphenylen-thietan-1,1-dioxid (LII) auskristallisierten. Aus Benzol umkristallisiert.
Schmp. 109-110°.

Analyse (LII): $C_{20}H_{21}NO_3S$ MG: 355 (Massenspektrum)

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,94 O 13,30 S 9,21

Gef.: C 72,74 H 6,18 N 2,91 O 11,13 S 6,91

IR (in KBr): 1590 (Phenyl), 1320 und 1125 cm^{-1} (Sulfon)
NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 53.

Wurde (LII) 30 min lang in absolutem Methanol gekocht, und anschließend die Lösung eingeengt, so kristallisierte daraus 1-Morpholino-2-(fluorenyl-(9)-sulfon)-propen-(1) (LVIII) vom Schmp. 137-138°.

Analyse von (LVIII): $C_{20}H_{21}NO_3S$ MG: 355,38

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,94 O 13,30 S 9,21

Gef.: C 67,59 H 5,99 N 3,99 O 13,67 S 8,76

IR (in KBr): 1615 (C=C s), 1280 und 1115 cm^{-1} (Sulfon)
NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

DNPH von (LVIII): Schmp. 207-209° (aus Dioxan/Äthanol)

Analyse: $C_{22}H_{18}N_4O_6S$ MG: 466,40

Ber.: C 56,65 H 3,89 N 12,01 O 20,57 S 6,87

Gef.: C 56,82 H 3,86 N 11,68 O 20,84 S 6,51

G. Umsetzungen von 9-Diazofluoren und SO_2.

Alle Umsetzungen wurden in siedendem Äther durchgeführt.

(1) Mit 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1).

8,75 g (0,07 Mol) Enamin und 13,45 g (0,07 Mol) 9-Diazofluoren in 300 ml Äther wurden mit 4,5 g (0,07 Mol) SO_2 in 100 ml Äther umgesetzt. Es fielen 22 g (90%) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-diphenylen-thietan-1,1-dioxid (XL) aus. Umkristallisation aus Cyclohexan. Schmp. 188-189°.

Analyse (XL): $C_{21}H_{23}NO_2S$ MG: 353 (Massenspektrum)

Ber.: C 71,37 H 6,56 N 3,96 O 9,05 S 9,05

Gef.: C 71,24 H 6,56 N 3,85 O 9,62 S 9,05

IR (in KBr): 1300 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 13, S. 48.

Behandelt man (XL) mit 2n-HCl, so entsteht unter Ringöffnung und Hydrolyse 2-Methyl-2-(fluorenyl-(9)-sulfon)-propionaldehyd (LIX) vom Schmp. 166,5-167,5° (aus Isopropanol).

Analyse (LIX): $C_{17}H_{16}O_3S$ MG: 300,30

Ber.: C 67,99 H 5,37 O 15,99 S 10,65

Gef.: C 67,92 H 5,35 O 16,18 S 10,51

IR (in KBr): 1710 (C=O), 1600 (Phenyl), 1290 und 1100 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

DNPH von (LIX): $C_{23}H_{20}N_4O_6S$ MG: 480,42

Ber.: C 57,50 H 4,20 N 11,66 O 19,98 S 6,66

Gef.: C 57,62 H 4,20 N 11,09 O 20,72 S 6,54

(2) Mit 1-Morpholino-propen-(1).

Die Lösung von 2,54 g (0,02 Mol) Enamin und 3,84 g (0,02 Mol) 9-Diazofluoren in 100 ml Äther wurde tropfenweise mit 1,3 g (0,02 Mol) SO_2 in 50 ml Äther versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung eingeengt, wobei 5,26 g (74%) 2-Methyl-3-morpholino-4-diphenylen-thietan-1,1-dioxid (LII) auskristallisierten. Aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 109-110°.

Analyse (LII): $C_{20}H_{21}NO_3S$ MG: 355 (Massenspektrum)

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,94 O 13,30 S 9,21

Gef.: C 72,74 H 6,18 N 2,91 O 11,13 S 6,91

IR (in KBr): 1590 (Phenyl), 1320 und 1125 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 53.

Wurde (LII) 30 min lang in absolutem Methanol gekocht, und anschließend die Lösung eingeengt, so kristallisierte daraus 1-Morpholino-2-(fluorenyl-(9)-sulfon)-propen-(1) (LVIII) vom Schmp. 137-138°.

Analyse von (LVIII): $C_{20}H_{21}NO_3S$ MG: 355,38

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,94 O 13,30 S 9,21

Gef.: C 67,59 H 5,99 N 3,99 O 13,67 S 8,76

IR (in KBr): 1615 (C=C s), 1280 und 1115 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 56.

DNPH von (LVIII): Schmp. 207-209° (aus Dioxan/Äthanol)

Analyse: $C_{22}H_{18}N_4O_6S$ MG: 466,40

Ber.: C 56,65 H 3,89 N 12,01 O 20,57 S 6,87

Gef.: C 56,82 H 3,86 N 11,68 O 20,84 S 6,51

(3) Mit 1-Morpholino-cyclopenten-(1).

In die Lösung von 3,06 g (0,02 Mol) Enamin und 3,84 g (0,02 Mol) 9-Diazofluoren in 100 ml Äther wurden 1,3 g (0,02 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft. Es fielen 6,52 g (LIII) (86%) 2-Morpholino-3-(fluorenyl-(9)-sulfon)-cyclopenten-(1) aus, welches aus Benzol umkristallisiert den Schmp. 138-142° hatte.

Analyse von (LIII): $C_{22}H_{23}NO_3S$

Ber.: C 69,27 H 6,08 N 3,67 O 12,58 S 8,39

Gef.: C 71,32 H 6,15 N 2,94 O 12,18 S 7,41

IR (in KBr): 1610 (C=C), 1290 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 14, S. 53.

(LIII) hydrolysiert mit 2n-HCl zu 2-(Fluorenyl-(9)-sulfon)-cyclopentanon-(1). Umkristallisiert aus Äthanol. Schmp. 153-154°.

Analyse: $C_{18}H_{16}O_3S$ MG: 312,31

Ber.: C 69,22 H 5,16 O 15,38 S 10,24

Gef.: C 69,00 H 5,17 O 15,65 S 9,99

IR (in KBr): 1740 (C=O), 1300 und 1110 cm^{-1} (Sulfon)

DNPH von (LIII): Schmp. 234-235° (aus $CHCl_3$/Äthanol)

Analyse: $C_{24}H_{20}N_4O_6S$

Ber.: C 58,53 H 4,09 N 11,38 O 19,49 S 6,50

Gef.: C 57,38 H 3,91 N 11,39 O 20,15 S 5,88

(4) Mit Δ^2-Dihydropyran.

In die Lösung von 1,68 g (0,02 Mol) Δ^2-Dihydropyran und 3,84 g (0,02 Mol) 9-Diazofluoren in 100 ml Äther wurden 1,3 g (0,02 Mol) SO_2 in 50 ml Äther eingetropft. Es fielen 1,52 g eines ockergelben Niederschlags aus, der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat ließen sich 0,7 g (21%) 1,2-(Bis-diphenylen)-äthylen als leuchtend rote Kristallmasse vom Schmp. 189-190° isolieren.

(5) Mit 1-Methoxy-2-methylpropen-(1).

1,3 g (0,015 Mol) Enäther und 2,88 g (0,015) 9-Diazofluoren wurden in 100 ml Äther gelöst und mit 0,96 g (0,015 Mol) SO_2 in 50 ml Äther versetzt. Es konnten 1,24 g der ockergelben Verbindung und 1,20 g (49%) 1,2-(Bis-diphenylen)-äthylen isoliert werden.

(6) Mit N-Vinylcarbazol.

2,9 g (0,015 Mol) N-Vinylcarbazol und 2,88 g (0,015 Mol) 9-Diazofluoren in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst, wurden bei +40° mit 0,96 g (0,015 Mol) SO_2 in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Es fielen 1,1 g der ockergelben Verbindung aus. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und aus dem Rückstand 1,31 g (53%)1,2-(Bis-diphenylen)-äthylen mit Petroläther (60-80°) extrahiert. Der Rest war N-Vinylcarbazol und Polyvinylcarbazol.

H. Umsetzungen von phenylsubstituierten Thietan-S,S-dioxiden.

(1) Mit absolutem Methanol.

3,55 g (0,01 Mol) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-diphenyl-1,1-dioxid (XXXVI) wurden 30 min lang in 50 ml absolutem Me-

thanol gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 3,2 g (83%) 1,1-Dimethyl-2-pyrrolidino-2-methoxy-äthylsulfon-diphenylmethan (LX) vom Schmp. 129-132,5° aus.

Analyse von (LX): $C_{22}H_{29}NO_3S$ MG: 387,46

Ber.: C 68,19 H 7,54 N 3,62 O 12,39 S 8,26

Gef.: C 68,12 H 7,56 N 3,61 O 12,99 S 8,20

IR (in KBr): 1580 (Phenyl), 1280 und 1080 cm^{-1} (Sulfon).

NMR (in $CDCl_3$): Tab. 15, S. 57.

Die Hydrolyse des O,N-Acetals lieferte 2-(Diphenylmethylsulfon)-2-methyl-propionaldehyd. Schmp. 135-137° (aus Isopropanol/Wasser).

Analyse: $C_{17}H_{18}O_3S$ MG: 302,31

Ber.: C 67,54 H 6,00 O 15,87 S 10,59

Gef.: C 67,59 H 6,06 O 15,83 S 10,56

IR (in KBr): 1730 (HC=O), 1600 (Phenyl), 1305 und 1115 cm^{-1} (Sulfon)

DNPH von (LX): Schmp. 183-184° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{23}H_{22}N_4O_6S$ MG: 482,44

Ber.: C 57,26 H 4,60 N 11,61 O 19,87 S 6,66

Gef.: C 57,44 H 4,63 N 12,00 O 19,92 S 6,26

(2) Mit Wasser.

a) 2,2-Dimethyl-3-morpholino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXVIII) wurde für 45 min mit Wasser in Benzol gekocht. Nach dem Abdestillieren der Solventien blieb ein weißer Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol Morpholinium-diphe-

nylmethan-sulfonat vom Schmp. 190-193° gab.

IR (in KBr): 2500 (Ammonium), 1100 (Ather), 1180 und 1030cm^{-1} (Sulfonat).

b) Analoge Behandlung von 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-diphenylen-thietan-1,1-dioxid (XL) gab Pyrrolidinium-fluoren-9-sulfonat vom Schmp. 190-191° (aus Benzol).

IR (in KBr): 2500 (Ammonium), 1600 (Fluoren), 1200 und 1030 cm^{-1}(Sulfonat).

NMR (in $CDCl_3$): τ =2,0-2,8 (8H m Fluoren), 2,1 (2H m H_2N^+), 4,8 (1H s $>CH-SO_3^-$), 7,3 (4H m $>N^+-CH_2-$), 8,4 (4H m $-CH_2-$).

(3) Mit Pyrrolidin und Morpholin.

a) 1,77 g (5 mMol) 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-diphenyl-thietan-1,1-dioxid (XXXVI) wurden 2 min mit 0,36 (5 mMol) Pyrrolidin in 50 ml absolutem Benzol gekocht. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieben 1,42 g (95%) N-Diphenylmethan-sulfonyl-pyrrolidin vom Schmp. 172-173° (aus Methanol) zurück. Mischschmp. mit einer aus Pyrrolidin, Diphenyldiazomethan und SO_2 dargestellten Probe zeigte keine Depression.

IR (in KBr): 1600 (Phenyl), 1330 und 1130 cm^{-1} (Sulfonamid).

NMR (in $CDCl_3$): τ = 2,25-2,7 m (10 H Phenyl), 4,6 s (1H $SO_2-CH-Ph_2$), 6,9 t (4H SO_2-N-CH_2), 8,3 m (4H $-CH_2-$).

b) 1,77 g (5 mMol) (XXXVI) wurden wie oben mit 0,45 g (5 mMol) Morpholin 15 min erhitzt. Es entstanden 1,48 g einer Mischung aus 20 Teilen N-Diphenylmethansulfonyl-pyrrolidin und 80

Teilen N-Diphenylmethansulfonyl-morpholin (NMR-spektroskopisch).

Aus Morpholin, Diphenyldiazomethan und SO_2 dargestelltes N-Diphenylmethansulfonyl-morpholin zeigte den Schmp. 164-164,5° (aus Methanol).

Analyse: $C_{17}H_{19}NO_3S$ MG: 317,33

Ber.: C 64,34 H 6,04 N 4,41 O 15,13 S 10,08

Gef.: C 64,43 H 6,04 N 4,45 O 15,29 S 9,74

IR (in KBr): 1600 (Phenyl), 1100 (Äther), 1340 und 1150 cm^{-1} (Sulfonamid).

NMR (in $CDCl_3$): τ = 2,3-2,8 m (10 H Phenyl), 4,7 s (SO_2-C<u>H</u>-Ph_2), 6,5 m (4H O-CH_2), 7,0 m (4H SO_2-N-CH_2).

c) 1,85 g (5 mMol) 2,2-Dimethyl-3-morpholino-4,4-diphenyl-1,1-dioxid (XXXVIII) wurden mit 0,36 g (5 mMol) Pyrrolidin in 50 ml absolutem Benzol 10 Stdn. gekocht. Es entstanden 0,74 g (49%) N-Diphenylmethansulfonyl-pyrrolidin. 0,9 g (48,5%) (XXXVIII) blieben unverändert.

J. Umsetzung von Phenylsulfen mit Phenyldiazomethan.

(1) Methode nach STAUDINGER-PFENNINGER[125].

In die Lösung von 1,97 g (0,0125 Mol) Phenyldiazomethan in Äther bzw. Acetonitril wurde bei -20° so lange SO_2 eingeleitet, bis die rote Farbe der Diazoverbindung verschwunden war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Kolbeninhalt 15 min auf 100° erhitzt zur SO_2-Abspaltung aus 2,3-Diphenyl-thiiran-1,1-dioxid. Das entstandene Stilben wurde NMR-spektroskopisch auf sein cis-trans-Verhältnis geprüft (Tab.17, S. 67).

(2) Methode nach OPITZ-FISCHER[90].

In die Lösung von 1,97 g (0,0125 Mol) Phenyldiazomethan und 0,0125 Mol tert. Amin (1,4 g Triäthylamin, 0,82 g Trimethylamin, 1,74 g Äthyldiisopropylamin) in Äther oder Acetonitril wurde bei -20° eine Lösung von 2,37 g (0,0125 Mol) Phenylmethansulfonylchlorid im jeweiligen Lösungsmittel eingetropft. Vom ausgefallenen Hydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Zur SO_2-Abspaltung aus 2,3-Diphenyl-thiiran-1,1-dioxid wurde der Kolbeninhalt 15 min auf 100° erhitzt. Das cis-trans-Verhältnis des entstandenen Stilbens wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. (Tab. 17, S. 67).

VI. Literaturverzeichnis.

1) R.J.ABRAHAM, H.GOTTSCHALCK, H.PAULSEN u. W.A.THOMAS, J.chem.Soc. 1965, 6268.

2) D.W. ADAMSON u. J.KENNER, J.chem.Soc. 1935, 286.

3) H.ADOLPH, Dissertation, Univ. Tübingen (1959).

4) F.A.L.ANET, Canad. J.Chem. 39, 789 (1961).

5) D.E.APPLEQUIST u. H.BABAD, J.org.Chem. 27, 288 (1962).

6) F.ARNDT u. J.AMENDE, Chem.Ber. 61, 1122 (1928).

7) F.ARNDT u. H.SCHOLZ, Angew.Chem. 46, 47 (1933).

8) H.J.BACKER, J.STRATING u. J.DRENTH, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 70, 365 (1951).

9) E.BÄDER u. H.D.HERMANN, Chem.Ber. 88, 41 (1955).

10) C.A.BANWELL u. N.SHEPPARD, Discuss.Farad.Soc. 34, 115 (1962).

11) L.C.BATEMAN, E.D.HUGHES u. C.K.INGOLD, J.chem.Soc. 1944, 243.

12) E.BAUMANN, Chem.Ber. 19, 2806 (1886).

13) E.BENZING, Angew.Chem. 71,521 (1959).

14) G.BINSCH, L.A.FEILER u. R.HUISGEN, Tetrahedron Letters 1968, 4497.

15) L.BIRKOFER, S.M.KIM u. H.D.ENGELS, Chem.Ber. 95,1495 (1962).

16) F.G.BORDWELL, J.M.WILLIAMS jr., E.B.HOYT jr u. B.B.JARVIS, J.Amer.chem.Soc. 90, 429 (1968).

17) I.J.BOROWITZ, J.Amer.chem.Soc. 86, 1146 (1964).

18) D.BORRMANN u. R.WEGLER, Chem.Ber. 99, 1245 (1966).

19) B.BRAILLON, J.SALAÜN, J.GORE u. J.M.CONIA, Bull. 1964, 1981.

20) K.C.BRANNOCK u. R.D.BURPITT, J.org.Chem. 26, 3576 (1961).

21) H.BREDERECK u. E.BÄDER, Chem.Ber. 87, 129 (1954).

22) D.BÜCHER, Dissertation, Univ. Tübingen (1968).

23) A.B.BURG, J.Amer.chem.Soc. 65, 1629 (1943).

24) H.BURGESS u. T.H.LOWRY, J.chem.Soc. 127, 271 (1925).

25) L.A.CARPINO u. L.V.McADAMS III, J.Amer.chem.Soc. 87, 5804 (1965).

26) S.L.CHRISTIAN u. J.GRUNDNES, Nature 214, 1111 (1967).

27) H.CHRISTOL, D.LAFONT u. F.PLENAT, Compt.Rend. 258, 1541 (1964

28) Th.CURTIUS u. K.THUN, J.prakt.Chem. 2 44, 161 (1891).

29) Th.CURTIUS u.F.RAUTERBERG, J.prakt.Chem. 2 44, 192 (1891).

30) Th.CURTIUS u. G.KRAEMER, J.prakt.Chem. 2 125, 323 (1930).

31) D.C.DITTMER u. F.A.DAVIS, J.org.Chem. 29, 3131 (1964).

32) D.C.DITTMER u. F.A.DAVIS, J.Amer.chem.Soc. 87, 2064 (1965).

33) I.L.E.ERICKSON u. M.Z.WOSKOW, J.org.Chem. 23, 670 (1958).

34) N.FISCHER, Dissertation, Univ. Tübingen (1965).

35) R.FUSCO, S.ROSSI u. S.MAIORANA, Chim. e Ind. (Milano) 44, 873 (1962); Chem. Abstr. 60, 13240 (1964).

36) R.FUSCO, S.ROSSI und S.MAIORANA, Chim. e Ind. (Milano) 45, 564 (1963).

37) R.FUSCO, S.ROSSI, S.MAIORANA u. G.PAGANI, Gazz.chim.ital. 95, 774 (1965).

38) W.GRIMME, H.HOFFMANN u. E.VOGEL, Angew.Chem. 77, 348 (1965).

39) L.D.HALL u. L.HOUGH, Proc.chem.Soc. 1962, 382.

40) A.M.HAMID u. S.TRIPPETT, J.chem.Soc. (C) 1968, 1612.

41) R.H.HASEK, P.G.GOTT, R.H.MEEN u. J.C.MARTIN, J.org.Chem. 28, 2496 (1963).

42) R.H.HASEK, R.H.MEEN u. J.C.MARTIN, J.org.Chem. 30, 1495 (1965

43) T.HASSELSTRÖM u. D.HEDMAN, Ann.Acad.Sci.Fennicae Ser. A 30, Nr.12, 3 (1960); Chem.Zbl. 1931 II, 1412.

44) H.HELLMANN u. G.OPITZ, Chem.Ber. 90, 8 (1957).

45) M.E.HERR u. F.V.HEYL, J.Amer.chem.Soc. 74, 3627 (1952).

46) G.HESSE u. E.REICHOLD, Chem.Ber. 90, 2101 (1957).

47) G.HESSE, E.REICHOLD u. S.MAJMUDAR, Chem.Ber. 90, 2106 (1957).

48) G.HESSE u. S.MAJMUDAR, Chem.Ber. 93, 1129 (1960).

49) S.HÜNIG, E.BENZING u. E.LÜCKE, Chem.Ber. 90, 2833 (1957).

50) S.HÜNIG u. W.LENDLE, Chem.Ber. 93, 909 (1960).

51) R.HUISGEN, L.A.FEILER u. P.OTTO, Tetrahedron Letters 1968, 4485.

52) H.H.INHOFFEN, R.JONAS, H.KRÖSCHE u.U.EDER, Liebigs Ann. 694, 19 (1966).

53) L.M.JACKMAN, F.SONDHEIMER, Y.AMIEL, D.A.BEN-EFRAIM, Y.GAONI, R.WOLOVSKY u. A.A.BOTHNER-BY, J.Amer.chem.Soc. 84, 4307 (1962).

54) J.F.KING u. T.DURST, Tetrahedron Letters 1963, 585.

55) J.F.KING u. T.DURST, J.Amer.chem.Soc. 85, 2676 (1963).

56) J.F.KING u. T.DURST, J.Amer.chem.Soc. 86, 287 (1964).

57) J.F.KING u. T.DURST, J.Amer.chem.Soc. 87, 5684 (1965).

58) J.F.KING u. T.DURST, Canad.J.Chem. 44, 409 (1966).

59) J.F.KING u. T.DURST, Canad.J.Chem. 44, 819 (1966).

60) F.KLAGES u. K.BOTT, Chem.Ber. 97, 735 (1964).

61) H.KLOOSTERZIEL u. H.J.BACKER, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 71, 1235 (1952).

62) H.KLOOSTERZIEL, M.H.DEINEMA u. H.J.BACKER, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 71, 1228 (1952).

63) H.KLOOSTERZIEL, J.S.BOEREMA u. H.J.BACKER, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 72, 612 (1953).

64) A.KÖTZ, Chem.Ber. 33, 1120 (1900).

65) E.P. KOHLER u. M.TISHLER, J.Amer.chem.Soc. 57, 223 (1935).

66) M.E.KUEHNE, J.Amer.chem.Soc. 81, 5400 (1959).

67) M.E.KUEHNE u. P.J.SHEERAN, J.org.Chem. 33, 4406 (1968).

68) L.A.VAN LEUSEN u. J.STRATING, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 84, 140, 151 (1965).

69) LIMPRICHT, Chem.Ber. 6, 532 (1873).

70) G.LOCK u. K.STACH, Chem.Ber. 76, 1252 (1943).

71) C.MANNICH u. H.DAVIDSEN, Chem.Ber. 69, 2106 (1936).

72) H.MAZARGUIL u. A.LATTES, Bull. 1967, 4028.

73) J.MEINWALD u. A.LEWIS, J.Amer.chem.Soc. 83, 2769(1961).

74) J.MEINWALD u. J.K.CRANDALL, J.Amer.chem.Soc. 88, 1292 (1966).

75) E.v.MEYER, J.prakt.Chem. 2 63, 167 (1901).

76) J.B.Miller, J.org.Chem. 24, 560 (1959).

77) J.A.MOEDE u. C.CURRAN, J.Amer.chem.Soc. 71, 852 (1949).

78) R.B.MOFFETT, Org.Syntheses, Coll.Vol. IV, 238 (1963).

79) R.J.MOHRBACHER u. N.H.CROMWELL, J.Amer.chem.Soc. 79, 401 (1957

80) M.E.MUNK u. Y.K.KIM, J.org.Chem. 30, 3705 (1965).

81) T.NAGAI, H.NAMIKOSHI u. N.TOKURA, Tetrahedron 24, 3267 (1968).

82) T.NAGAI, M.TANAKA u. N.TOKURA, Tetrahedron Letters 1968, 6293.

83) N.P.NEUREITER u. F.G.BORDWELL, J.Amer.chem.Soc. 85, 1209 (1963

84) N.P.NEUREITER, J.Amer.chem.Soc. 88, 558 (1966).

85) G.OPITZ, H.HELLMAN, H.MILDENBERGER u. H.SUHR, Liebigs Ann. 649, 36 (1961).

86) G.OPITZ u. H.ADOLPH, Angew.Chem. 74, 77 (1962); Angew.Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962).

87) G.OPITZ u. K.FISCHER, Z.Naturforsch. 18b, 775 (1963).

88) G.OPITZ u. H.SCHEMPP, Z.Naturforsch. 19b, 78 (1964).

89) G.OPITZ u. E.TEMPEL, Angew.Chem. 76, 921 (1964); Angew.Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

90) G.OPITZ u. K.FISCHER, Angew.Chem. 77, 41 (1965); Angew.Chem. internat. Edit. 4, 70 (1965).

91) G.OPITZ u. F.SCHWEINSBERG, Angew.Chem. 77, 811 (1965); Angew.Chem. internat. Edit. 4, 786 (1965).

92) G.OPITZ, H.SCHEMPP u. H.ADOLPH, Liebigs Ann. 684, 92 (1965).

93) G.OPITZ u. H.SCHEMPP, Liebigs Ann. 684, 103 (1965).

94) G.OPITZ u. K.RIETH, Tetrahedron Letters 1965, 3977.

95) G.OPITZ u. G.WALZ, unveröffentlicht.

96) G.OPITZ u. K.RIETH, unveröffentlicht.

97) G.OPITZ u. D.BÜCHER, Tetrahedron Letters 1966, 5263.

98) G.OPITZ, K.RIETH u. G.WALZ, Tetrahedron Letters 1966, 5269.

99) G.OPITZ u. E.TEMPEL, Liebigs Ann. 699, 68 (1966).

100) G.OPITZ, M.KLEEMANN, D.BÜCHER, G.WALZ u. K.RIETH, Angew.Chem. 78, 604 (1966); Angew.Chem. internat. Edit. 5, 594 (1966).

101) G.OPITZ u. G.STEPHAN, unveröffentlicht.

102) G.OPITZ u. H.R.MOHL, unveröffentlicht.

103) G.OPITZ u. H.R.MOHL, Angew.Chem. 81, 36 (1969).

104) L.A.PAQUETTE, J.org.Chem. 29, 2851 (1964).

105) L.A.PAQUETTE, J.org.Chem. 29, 2854 (1964).

106) L.A.PAQUETTE, J.org.Chem. 30, 629(1965).

107) L.A.PAQUETTE u. L.S.WITTENBROOK, Chem.Commun. 1966, 471.

108) L.A.PAQUETTE u. M.ROSEN, Tetrahedron Letters 1966, 311.

109) L.A.PAQUETTE u. L.S.WITTENBROOK, J.Amer.chem.Soc. 90, 6783 (1968).

110) S.T.PURRINGTON u. P.WILDER, J.org.Chem. 30, 2070 (1965).

111) P.RAJAGOPALAN u. C.N.TALATY, Tetrahedron Letters 1966, 2101.

112) L.RAMBERG u. B.BÄCKLUND, Ark.Kem., Mineralog. Geol. Ser. A 13, 1 (1940); Chem.Abstr. 34, 4725 (1940).

113) M.REGITZ u. A.LIEDHEGENER, Tetrahedron 23, 2706 (1967).

114) K.RIETH, Diplomarbeit, Univ. Tübingen (1966).

115) M.H.ROSEN, Tetrahedron Letters 1969, 647.

116) S.ROSSI u. S.MAIORANA, Tetrahedron Letters 1966, 263.

117) E.ROTHSTEIN, J.chem.Soc. 1934, 684.

118) G.A.RUSSEL, H.D.BECKER u. J.SCHOEB, J.org.Chem. 28, 3584 (196

119) H. SCHEMPP, Dissertation, Univ. Tübingen (1965).

120) F.SCHWEINSBERG, Dissertation, Univ. Tübingen (1968).

121) R.L.SHRINER, H.C.STRUCK u. W.J.JORISON, J.Amer.chem.Soc. 52, 2067 (1930).

122) O.F.SOLOMON, N.OBIANU u. V.KUCINSCHI, Makromol.Chem. 89, 171 (1965).

123) H.STAUDINGER u. O.KUPFER, Chem.Ber. 44, 2197 (1911).

124) H.STAUDINGER u. A.GAULE, Chem.Ber. 49, 1897 (1916).

125) H.STAUDINGER u. F.PFENNINGER, Chem.Ber. 49, 1941 (1916).

126) G.STEPHAN, Diplomarbeit, Univ. Tübingen (1967).

127) G.STORK u. I.J.BOROWITZ, J.Amer.chem.Soc. 84, 313 (1962).

128) J.STRATING, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 83, 94 (1964).

129) R.E.STUTZ u. R.L.SHRINER, J.Amer.chem.Soc. 55, 1242 (1933).

130) E.TEMPEL, Dissertation, Univ. Tübingen (1966).

131) N.TOKURA, T.NAGAI u. S.MATSUMURA, J.org.Chem. 31, 349 (1966).

132) W.E.TRUCE, J.J.BREITER, D.J.ABRAHAM u. J.R.NORELL, J.Amer. chem.Soc. 84, 3039 (1962).

133) W.E.TRUCE u. J.R.NORELL, J.Amer.chem.Soc. 85, 3231 (1963).

134) W.E.TRUCE u. J.R.NORELL, J.Amer.chem.Soc. 85, 3236 (1963).

135) W.E.TRUCE u. J.R.NORELL, Tetrahedron Letters 1963, 1297.

136) W.E.TRUCE, J.R.NORELL, J.E.RICHMAN u. J.P.WALSH, Tetrahedron Letters 1963, 1677.

137) W.E.TRUCE, R.W.CAMPBELL u. J.R.NORELL, J.Amer.chem.Soc. 86, 288 (1964).

138) W.E.TRUCE u. P.N.SON, J.org.Chem. 30, 71 (1965).

139) W.E.TRUCE, J.R.NORELL, R.W.CAMPBELL, D.G.BRADY u. J.W.FIELDHOUSE, Chem. and Ind. 1965, 1870.

140) W.E.TRUCE u. R.W.CAMPBELL, J.Amer.chem.Soc. 88, 3599 (1966).

141) W.E.TRUCE u. A.R.NAIK, Canad.J.Chem. 44, 297 (1966).

142) W.E.TRUCE, R.H.BAVRY u. P.S.BAILLEY jr, Tetrahedron Letters 1968, 5651.

143) L.v.VARGHA u. E.KOVACS, Chem.Ber. 75, 794 (1942).

144) E.VOGEL u. H.D.ROTH, Angew.Chem. 76, 145 (1964).

145) G.WALZ, Dissertation, Univ. Tübingen (1968).

146) J.S.WAUGH u. R.W.FESSENDEN, J.Amer.chem.Soc. 79, 846 (1957).

147) E.WEDEKIND u. D.SCHENK, Chem.Ber. 44, 198 (1911).

148) E.WEDEKIND, D.SCHENK u. R.STÜSSER, Chem.Ber. 56, 633 (1923).

149) E.WEDEKIND u. R.STÜSSER, Chem.Ber. 56, 1557 (1923).

150) J.N.WELLS u. F.S.ABBOTT, J.med.Chem. 9, 489 (1966).

151) K.B.WIBERG, B.R.LOWRY u. B.J.NIST, J.Amer.chem.Soc. 84, 1594 (1962).

152) H.WIELAND u. A.ROSEEU, Liebigs Ann. 381, 229 (1911).

153) J. WISLICENUS u. H.CARPENTER, Liebigs Ann. 302, 223 (1898).

Lebenslauf

Am 30. September 1938 wurde ich, Siegfried Mächtle, als Sohn des Sparkassenabteilungsdirektors Hermann Mächtle und seiner Ehefrau Anne, geb. Bender, in Stuttgart geboren.

Von Oktober 1945 bis September 1949 besuchte ich die Grundschule in Stuttgart-Feuerbach. Im Oktober 1949 trat ich in das Gymnasium Stuttgart-Feuerbach ein, wo ich im Februar 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Von März bis September 1958 war ich als Praktikant in einer Maschinenfabrik tätig.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich das Chemiestudium in Tübingen. Da ich erst im dritten Semester einen Laborplatz erhielt, konnte ich die Diplom-Vorprüfung erst im Mai 1962 ablegen. Die theoretische Diplom-Hauptprüfung bestand ich im Mai 1965.

Von Juni 1965 bis November 1968 führte ich am Chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G.Opitz die Diplom- und Doktorarbeit "Über die Reaktion von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid" durch.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

in Chemie: E.Bayer, K.Brodersen, W.Bues, M. Hanack, H.Hellmann, G.Kortüm, F.Lingens, H.Mauser, Eu.Müller, G.Opitz, W.Rüdorff und H.Suhr.

in Physik und Mathematik: H.Krüger, G.Mack, R.Mühleisen und W.Schweizer.

in Mikrobiologie, Zoologie und Paläontologie: A.Egelhaaf, K.G.Grell, W.Haupt, F.P.Möhres, H.Risler, V.Schwartz und F.Westphal.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 29 10 63